



**Ana Rita Santos
Lemos**

**Desenvolver um sistema de envernizamento por
cura ultravioleta para parquet e soalho de madeira**



Universidade de Aveiro Departamento de Química
Ano 2016

**Ana Rita Santos
Lemos**

**Desenvolver um sistema de envernizamento por cura
ultravioleta para parquet e soalho de madeira**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizado sob a orientação científica do Engenheiro Bruno Garrido, técnico de I&D da empresa Rikor-Tintas e Vernizes Lda e co-orientação da Doutora Carmen Sofia da Rocha Freire Barros, Investigadora Principal do (CICECO) Instituto de Materiais de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão aos meus avós pelo incansável apoio.

o júri

presidente

Prof. Doutor Carlos Manuel Santos da Silva
professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons
professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Engenheiro Bruno Miguel Alegria Garrido
Rikor - Tintas e Vernizes Lda

Agradecimentos

Ao meu orientador Bruno Garrido, agradeço a total disponibilidade, a exímia orientação e todo o apoio durante todo o decorrer deste projeto. Agradeço à minha co-orientadora, Doutora Carmen Freire, por todo o apoio e orientação ao longo deste trabalho.

À empresa Rikor-Tintas e Vernizes Lda, na pessoa do Eng. José Ferraz e ao Engenheiro José Ferraz, pela oportunidade de poder desenvolver este projeto em ambiente empresarial e pela disponibilização de todos os recursos necessários.

Às Engenheiras Sandra, Fátima, Ângela, Elsa e Engenheiro Bruno pela simpatia, por me terem acolhido tão bem, por toda a ajuda, disponibilidade, apoio, boa disposição quotidiana e ensinamentos sobre o mundo empresarial.

À Fani, minha companheira de tese e estágio, agradeço a companhia, paciência, amizade e alegria no dia-a-dia. Pelos momentos de descontração e por todo o apoio.

Às minhas grandes amigas, Catarina e Ana, por toda a amizade e força transmitida, pelos momentos sempre recheados de risos. Por me terem acolhido como o membro mais novo do grupo e por me guiarem através dos seus conselhos. Um agradecimento adicional à Catarina por ser a minha camarada serrana. Catarina e Ana, longe do olhar, mas perto do coração.

Por último um especial agradecimento à minha família, uma parte essencial deste meu percurso. Obrigada aos meus pais e ao meu irmão, por toda a paciência, força e coragem transmitida. Pelo incansável apoio e por nunca desistirem de mim! Por estarem sempre ao meu lado e por todos os sacrifícios que passaram, muito obrigada.

palavras-chave

Cura por radiação ultravioleta, fotopolimerização, verniz, parquet.

resumo

De maneira a proteger aos pavimentos de madeira é essencial revestir este material com um verniz, criando uma barreira protetora contra os diversos agentes atmosféricos, biológicos e químicos que possam danificá-la. Para formar esta barreira, o verniz passa por uma etapa de cura, após a sua aplicação no substrato, onde o filme líquido se transforma numa película sólida protetora.

Existem vários métodos de cura de vernizes, nomeadamente cura térmica, cura química ou cura por radiação ultravioleta (fotopolimerização).

O interesse na cura de vernizes com radiação ultravioleta tem vindo a aumentar devido à rapidez deste processo, assim como as propriedades que confere ao substrato. No caso da cura por ação da radiação ultravioleta, a formação da película sólida inicia-se quando o revestimento é irradiado com luz ultravioleta.

Um verniz para cura com radiação ultravioleta é constituído por resinas, fotoiniciadores, solventes (solventes orgânicos ou água) e aditivos. Um dos componentes mais importantes é a resina, pois esta confere à película propriedades como dureza, resistência física e química, para além de determinar a velocidade de cura. Para iniciar a polimerização é necessária a presença de fotoiniciadores, são estes que, após exposição à radiação, formam espécies reativas que iniciarão a reação. Por fim, são adicionados aditivos à formulação de um verniz com o objetivo de melhorar certas propriedades e prevenir imperfeições no revestimento do pavimento.

Neste trabalho desenvolveu-se um verniz aquoso de cura por ação de radiação ultravioleta, para manutenção *in situ* de pavimentos de madeira. Este produto tem como vantagem a rapidez do processo de cura, assim como a redução de emissão de gases de efeito de estufa. Para isso, desenvolveram-se várias formulações e analisaram-se diferentes componentes até se encontrar os mais adequados. Posteriormente, as formulações foram aplicadas em diversos substratos de madeira e foram efetuados testes para avaliar características como a sua dureza e a aderência. Este estudo permitiu encontrar uma formulação que cumpre os requisitos desejados, um verniz que se traduz num revestimento com excelente dureza e com tempos de secagem física e de cura reduzidos.

,

keywords

Curing, photopolymerization, radiation curing, coating, parquet.

abstract

To protect wooden floors it's essential to use a coating that creates a protecting barrier against atmospheric, biological and chemical agents that can damage the wood. To form this barrier, the coating needs to be cured after application, where the liquid film turns into a solid protective film. The curing of the coating can be activated by heat (heat curing), by adding a chemical agent (chemical curing) or by ultraviolet irradiation.

The interest in ultraviolet radiation curing has been increasing due to the speed of this process as well as the properties granted to the surface. In curing using ultraviolet radiation, the formation of the film begins when the coating is hit by the radiation irradiated by lamps. This kind of coating has a formulation that consists of resins, photoinitiators, solvents (organic solvents or water) and additives. One of the most important components of a ultraviolet cured coating it's the resin, it provides the film such proprieties such as hardness, physical and chemical resistance, in addition to defining the curing rate. To initiate polymerization, the presence of photoinitiators in the formulation is necessary, because when this component is exposed to ultraviolet radiation, forms reactive species that initiate the reaction. Lastly, to the formulation is added additives, which improve certain properties and prevent coating defects.

In this work, it was developed a water-based coating with ultraviolet radiation curing to be used in *in situ* maintenance of wooden flooring. This product has the advantage of the speed of the curing process as well as the reduction of the emission of greenhouse gases. Various formulations were developed and different components were analyzed to find the most appropriate to the system. After application in wooden substrates, test were performed to analyze certain characteristics as hardness or adhesion. Finally, it was developed a formulation with excellent hardness and reduced time for the curing process.

Índice

Lista de Figuras.....	xvii
Lista de Tabelas	xix
Símbolos, Abreviaturas e Acrónimos	xx
1. Enquadramento e objetivos.....	1
2. Introdução.....	3
2.1 Madeira.....	3
2.1.1 Estrutura microscópica da madeira	4
2.1.2 Estrutura macroscópica da madeira.....	5
2.2 Pavimentos de piso.....	6
2.2.2 A madeira como revestimento de piso	6
2.2.2.1 Tipos de pavimentos em madeira.....	7
2.3 Tratamento da madeira.....	8
2.3.1 Lixagem.....	9
2.3.2 Envernizamento.....	9
2.3.2.1 Esquema de pintura.....	11
2.3.3 Cura	11
2.3.4 Manutenção do piso.....	12
2.4 Cura por Radiação Ultravioleta.....	12
2.4.1 Vantagens e Desvantagens	13
2.4.2 Tipos de polimerização na cura por radiação ultravioleta.....	14
2.4.2.1 Polimerização radicalar.....	14
2.4.2.2 Polimerização catiónica	15
2.4.3 Composição de um verniz curável por radiação ultravioleta	15
2.4.3.1 Resinas	16
2.4.3.1.1 Resinas poliéster	16
2.4.3.1.2 Resinas de poliuretano	17
2.4.3.1.3 Resinas epóxi	17
2.4.3.1.4 Resinas acrilato	17
2.4.3.1.5 Resinas nitrocelulósicas	18
2.4.3.2 Fotoiniciadores.....	19
2.4.3.3 Solventes	19
2.4.3.4 Aditivos.....	20
2.4.4 Equipamento utilizado na cura por radiação ultravioleta	21
3. Materiais e Métodos	23
3.1 Seleção das matérias-primas	23
3.2 Desenvolvimento das formulações.....	24
3.2.1 Seleção do agente mateante e da quantidade a usar	24

3.2.2	Seleção do agente anti-espuma.....	26
3.2.2.1	Análise aos agentes anti-espuma MPAD061 e MPAD097.....	27
3.2.3	Formulação I	28
3.2.4	Seleção das resinas	30
3.2.5	Formulação Final.....	30
3.3	Aplicação das formulações.....	31
3.3.1	Formulação I	31
3.3.2	Formulações usadas na seleção de resina.....	31
3.3.3	Formulação Final.....	32
3.4	Caracterização das amostras.....	33
3.4.1	Gramagem das amostras	33
3.4.2	Viscosidade	33
3.4.3	Brilho	34
3.4.4	Teste de abatimento	35
3.4.5	Teste do Corte Cruzado.....	35
3.4.6	Teste com líquidos	37
3.4.7	Cold Check.....	37
4.	Resultados Experimentais e Discussão.....	39
4.1.	Seleção do agente mateante.....	39
4.2.	Seleção do agente anti-espuma.....	42
4.3.	Estudo do efeito do catalisador na cura física do verniz	44
4.4.	Seleção da resina	44
4.4.1.	Teste de abatimento.....	45
4.4.2.	Teste do Corte cruzado.....	47
4.5	Preparação e caracterização da formulação final	50
5.	Conclusões.....	55
6.	Referências	57
7.	Anexos	61
7.1.	Tabelas de características das matérias-primas	61
7.2.	Resultados do estudo de viscosidade.....	65
7.3.	Resultados do estudo de Brilho	65
7.4.	Resultados do estudo aos agentes anti-espuma	65
7.5.	Gramagem das amostras com a formulação 1	66
7.6.	Resultados do teste de abatimento.....	66

Lista de Figuras

Figura 1 - Diferentes seções de uma peça de madeira (2).....	3
Figura 2 – Estrutura microscópica de uma madeira resinosa (A) e de uma madeira folhosa (B), adaptado de (8).....	4
Figura 3 - Corte transversal de um tronco. A- Medula; B- Cerne; C- Raio; D- Borne; E- Câmbio; F- Casca (3).....	5
Figura 4 - Réguas de madeira maciça (13).....	7
Figura 5 – Diferentes camadas de um pavimento laminado: A- Película de proteção; B-Folha a imitar madeira ou madeira maciça; C-Camada de fibra de elevada ou média densidade e D-Camada de proteção (16)	7
Figura 6 – Na imagem da esquerda está representado um pavimento em soalho, enquanto que na imagem da direita está representado os lados macheados de uma peça de soalho. (2)	8
Figura 7 – Superfície da madeira antes da lixagem (A) e depois (B) (20).....	9
Figura 8 - Espectro eletromagnético (34).....	12
Figura 9 - Estrutura química de uma resina poliéster (43)	16
Figura 10 – Exemplo da estrutura química de uma resina alquídica (67)	17
Figura 11 - Formação de um poliuretano através da reação de um diisocianato com um diol (44). 17	
Figura 12 - Grupo epóxido (45)	17
Figura 13 - Acrilato de uretano (47).....	18
Figura 14- Estrutura química da nitrocelulose (48).....	18
Figura 15 - Fotoiniciador do tipo I, 1-Hidroxixixlohexil Fenil Cetona e Fotoiniciador do tipo II, Benzofenona (38)	19
Figura 16 – Diferentes tipos de refletores usados em linha de cura por radiação ultravioleta (34) .	22
Figura 17 - Aplicador quadrangular usado nas aplicações das formulações de verniz	26
Figura 18 - Viscosímetro Brookfield modelo DV-E usado na determinação da viscosidade	34
Figura 19 - Brilhómetro micro-Tri-gloss utilizado na quantificação do brilho	34
Figura 20 - Teste de dureza utilizando o equipamento medidor de dureza Buchholz. Na imagem da esquerda está representada a parte inferior que penetra na superfície do revestimento.	35
Figura 21 - Instrumento cortante usado nos testes de corte cruzado.....	36
Figura 22 – Valores de viscosidade obtidos para os diferentes agentes mateantes.....	39
Figura 23 - Amostra M20 após aplicação em substrato de vidro e tempo no forno.....	41
Figura 24 - Percentagens de brilho das amostras com diferentes mateantes e para diferentes concentrações	41

Figura 25 - Evolução da altura da espuma ao longo do tempo para diferentes concentrações de agentes anti-espuma	42
Figura 26 – Altura da espuma das formulações E16 e E19 passadas 1 e 2 horas	43
Figura 27 - Evolução da espuma (1 e 2 horas) em formulações com diferentes agentes anti-espuma e diferentes quantidades.	44
Figura 28 - Marcas observadas passado 8 horas nas amostras com a resina MPRS024	45
Figura 29- Marcas observadas passado 8 horas com a resina 8983	46
Figura 30 - Marcas observadas passado 8 horas nas amostras preparadas com a resina 9005	46
Figura 31 - Comprimento das marcas resultantes do teste de abatimento efetuado a todas as amostras com as diferentes resinas.....	47
Figura 32 - Resultados obtidos após ter sido efetuado o teste de corte cruzado	48
Figura 33 - Resultados obtidos nas amostras que continham a resina 8983	48
Figura 34 - Resultados obtidos após o teste do corte cruzado nas amostras que continham a resina 9005.....	49
Figura 35 - Resultados obtidos na realização do teste de corte cruzado nos três revestimentos que continham as amostras com diferentes concentrações de resinas	50
Figura 36 - Resultados obtidos após o teste de corte cruzado na amostra com a formulação final .	51
Figura 37 - Disposição dos líquidos na peça: A- lixívia; B- vinho; C- detergente desengordurante; D- café; E- detergente; F-água e G- sumo.....	51
Figura 38 - Fendas encontradas na peça após o ciclo vinte do teste do cold check	52
Figura 39 - Comprimento das marcas resultantes do teste de abatimento efetuado às amostras que continham a resina MPRS024	66
Figura 40 – Comprimento das marcas resultantes do teste de abatimento efetuado às amostras com a resina 8983	67
Figura 41 - Comprimento das marcas resultante do teste de abatimento efetuado às amostras com a resina 9005	67
Figura 42 - Marcas observadas após o teste de abatimento de 14 horas	68

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Formulação do produto base Hidrodur Parket (sem agente mateante), amostra M0	24
Tabela 2 - Identificação das formulações obtidas no estudo de seleção dos agentes mateantes	25
Tabela 3- Formulação do produto Hidrodur Parket sem agentes anti-espuma.....	26
Tabela 4 - Identificação das amostras para estudo dos agentes anti-espuma	27
Tabela 5 - Identificação das amostras para o estudo dos agentes anti-espuma MPAD061 e MPAD097	27
Tabela 6 - Formulação I	29
Tabela 7 – Concentração e tempo de repouso para cada amostra	29
Tabela 8 - Descrição das diferentes concentrações das resinas nestes ensaios	30
Tabela 9 – Composição da formulação final.....	31
Tabela 10 - Escala de resultados do teste de Corte Cruzado (56)	36
Tabela 11 - Valores desprezados de viscosidade para cada agente mateante	40
Tabela 12 - Características dos agentes anti-espuma	61
Tabela 13 - Características do agente molhante.....	61
Tabela 14 - Características de todos os agentes nivelantes	61
Tabela 15 - Características dos agentes mateante	62
Tabela 16 - Características do fotoiniciador.....	62
Tabela 17 - Valores de Viscosidade de cada amostra	65
Tabela 18 - Valores obtidos na medição do brilho das amostras	65
Tabela 19 - Valores de altura da espuma medidos após 2 horas	65
Tabela 20 - Gramagem das amostras	66
Tabela 21 - Comprimento da marca de penetração depois de efetuado o teste de abatimento	68

Símbolos, Abreviaturas e Acrónimos

COV: Compostos Orgânicos Voláteis

UV: Ultravioleta

MDF: *Medium Density Fiberboard*

HDF: *High Density Fiberboard*

MPAD: Matéria-prima aditivo

MPRS: Matéria-prima resina

MPOQ: Matéria-prima outros químicos

MPSO: Matéria-prima solvente

1. Enquadramento e objetivos

A madeira é um dos materiais mais utilizados como revestimento de pisos devido à sua resistência e beleza natural. Apesar de ser um material duradouro, a madeira está sujeita à deterioração devido a ataques de agentes atmosféricos, biológicos e químicos.

De maneira a prevenir estes ataques e consequentes danos na madeira, esta é normalmente revestida com um verniz (ou tinta), que forma uma película sólida protetora. Esta camada confere dureza, boa aparência, resistência química e mecânica ao substrato onde é aplicado.

O principal objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de um novo verniz de cura por ação de radiação ultravioleta para aplicação *in situ* em pavimentos de parquet/soalho. Ao contrário de outros vernizes presentes no mercado, o produto desenvolvido possui um tempo de aplicação, evaporação do solvente e cura do substrato muito inferior. Para além desta vantagem, este verniz é um produto de base aquosa com baixa emissão de compostos orgânicos voláteis (COV).

O verniz desenvolvido será usado essencialmente em manutenção de parquet ou soalho em espaços públicos e comerciais, como hotéis, possibilitando a sua utilização ao fim de apenas algumas horas, ao contrário de vernizes com cura física ou térmica que demorariam dias.

Adicionalmente, este produto é caracterizado por conceder excelente dureza ao substrato onde é aplicado e sendo um verniz de base aquosa, reduz a emissão de componentes que contribuem para o efeito de estufa, ao contrário de vernizes de base solvente.

Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com a Rikor-Tintas e Vernizes Lda, uma empresa especializada na produção e comercialização de tintas e vernizes. Sediada em Sever do Vouga na região de Aveiro, nasceu em 2003 e faz parte do Grupo Lusoverniz. Produz soluções para vários tipos de substratos como: madeiras interiores/exteriores, soalho e parquet, betão e reboco, metal, vidro, indústria gráfica, plásticos e pedras naturais.

A presente dissertação está organizada em três capítulos com uma secção de anexos. No primeiro capítulo é feita uma introdução onde se sumariam os aspetos teóricos mais relevantes para o trabalho, no capítulo seguinte são descritos os métodos e materiais utilizados. Finalmente, no terceiro capítulo apresentam-se e discutem-se os principais resultados e conclusões do estudo.

1. Enquadramento e objetivos

2. Introdução

2.1 Madeira

A madeira é um recurso natural proveniente das árvores. Caracteriza-se por ser um material versátil que apresenta um conjunto de propriedades que o tornam adequado para uma vasta gama de aplicações. Estas propriedades resultam da sua constituição, da qual fazem parte a celulose, a lenhina, as hemiceluloses e compostos de baixo peso molecular numa quantidade inferior a 10% (1 a 3% de extratáveis e 0,1 a 0,5% de compostos minerais). (1)

Trata-se de um material heterogéneo, higroscópico, biodegradável, anisotrópico e química e mecanicamente resistente. Estas propriedades físicas e mecânicas da madeira variam consoante os três eixos direcionais (figura 1): eixos transversal, radial e tangencial, daí a sua designação de material anisotrópico. (1)



Figura 1 - Diferentes seções de uma peça de madeira (2)

É de salientar que as propriedades da madeira e as quantidades dos seus vários componentes, variam de acordo com a espécie, localização geográfica, qualidade dos solos e condições climáticas. (3) Por este motivo, é impossível encontrar duas árvores totalmente iguais.

A madeira, tal como muitos materiais naturais, é higroscópica, ou seja, estabelece trocas de água com o ambiente que rodeia a árvore, até ser atingido um ponto de equilíbrio, denominado teor de água de equilíbrio. (4) Esta troca influencia as propriedades e o desempenho da madeira, dependendo de fatores como a humidade relativa, a temperatura do ar e o teor de água presente na madeira. (5)

Existem dois grandes grupos botânicos que classificam os diferentes tipos de árvores: as folhosas, pertencentes ao grupo das angiospermas, com folhas largas que caem nos meses em que faz mais frio e as resinosas que pertencem ao grupo botânico das gimnospermas e possuem folhas em forma de agulha e uma estrutura microscópica mais simples, uma vez que são constituídos principalmente por traqueídeos como célula principal. (6) (7) O pinheiro é um exemplo de espécie resinsosa e o abeto, o carvalho e o eucalipto são exemplos de folhosas.

As suas características e abundância fazem com que a madeira tenha sido usada ao longo da história em inúmeras aplicações. Nos tempos antigos, a madeira era empregue no fabrico de armas, ferramentas e mobiliário, assim como na construção de casas e de grandes estruturas como pontes, navios e edifícios. Atualmente é utilizada essencialmente como matéria-prima nas indústrias da construção, da pasta e papel e do mobiliário, podendo ser também utilizada como fonte de energia.

2.1.1 Estrutura microscópica da madeira

As madeiras resinosas e folhosas não diferem somente no tipo de árvores, a partir do qual são obtidas, mas também diferem na sua constituição a nível celular.

As madeiras resinosas são estruturalmente mais simples que as folhosas, a estrutura destas está representada na figura 2. As primeiras são constituídas por cerca de 90 a 95% de traqueídeos, que se caracterizam por serem células longas que conferem suporte mecânico e que efetuam o transporte de água. São células com 2 a 5 mm de comprimento e 20 a 45 μm de diâmetro. A restante fração corresponde aos raios cuja função principal é a síntese, armazenamento e transporte de compostos bioquímicos. Os raios podem ainda fazer o transporte de água, embora em pequenas quantidades. Em termos de dimensões, os raios apresentam cerca de 0,1 a 0,2 mm de comprimento e 5 a 10 μm de diâmetro. Também podem fazer parte da constituição das resinosas, células denominadas de parênquima longitudinal, que possuem uma função de armazenamento de nutrientes e outros compostos. (1) (6)

As madeiras folhosas são constituídas principalmente por células libriformes e traqueídeos radiais (40-70%), vasos (20-40%), raios (5-10%) e parênquima axial (5%). As células libriformes, caracterizam-se por serem células alongadas constituídas por paredes grossas com 0,3 a 1,5 mm de comprimento e 15 a 40 μm de diâmetro, que possuem uma função de suporte. Os vasos são elementos condutores de água e soluções minerais para longas distâncias, com diâmetros na gama dos 50 a 200 μm e comprimentos de 0,1 a 1,2 mm. As células de parênquima formam raios horizontais e fazem o transporte de água a pequenas distâncias, acumulando também funções de armazenamento. (1) (6)

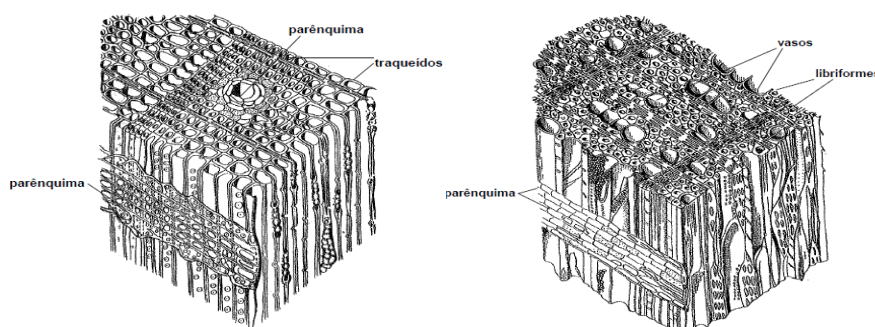


Figura 2 – Estrutura microscópica de uma madeira resinosa (A) e de uma madeira folhosa (B), adaptado de (8)

2.1.2 Estrutura macroscópica da madeira

Através de um corte transversal num tronco de madeira, como ilustrado na figura 3, é possível identificar várias camadas que compõem a sua estrutura.

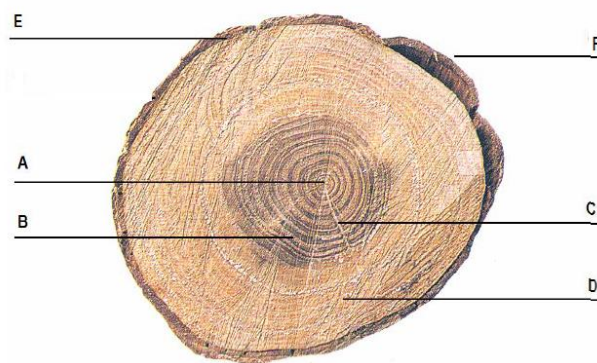


Figura 3 - Corte transversal de um tronco. A- Medula; B- Cerne; C- Raio; D- Borne; E- Câmbio; F- Casca (3)

A camada mais externa do tronco é a casca, que pode ser dividida em duas partes sendo elas a casca exterior e a casca interior. A casca exterior atua como proteção contra as influências das condições ambientais e a interior, cujo tecido é mole e húmido, denominado por floema, atua como sistema de transporte levando a seiva produzida nas folhas até às raízes e às partes em crescimento da árvore. (2) (6)

A camada seguinte, não visível a olho nu, denominada de câmbio, consiste numa camada fina de células onde ocorre a divisão celular produzindo-se novas células de madeira. Deste processo resulta o crescimento do perímetro do tronco. (6) Nesta camada são também produzidos os componentes celulose e lenhina. (2)

Depois do câmbio, encontra-se o borne, uma camada mais clara de madeira constituída por células vivas, responsável pela condução da seiva desde a raiz até à copa da árvore, assim como pelo seu armazenamento e síntese de outros compostos. O cerne trata-se de uma camada de células mortas com uma tonalidade mais escura que o borne, que atua como suporte da árvore. (6)

A parte central do tronco e a sua última camada denomina-se por medula, possui uma espessura reduzida sendo composta por um tecido sem qualquer resistência e durabilidade. (6)

No corte transversal de um tronco, além de se observar o borne e o cerne, é também possível visualizar os anéis de crescimento. Todos os anos é formado um anel constituído por duas camadas: o anel de primavera e o anel de outono. Cada camada de crescimento corresponde à madeira produzida pelo câmbio numa única estação de crescimento. O anel de primavera possui uma cor clara, células largas e paredes finas e por outro lado os anéis de outono possuem uma cor escura, células finas e paredes grossas. (2) Um dos fatores que mais influencia estas camadas é o clima, alterando a densidade destas assim como o seu crescimento. A camada de madeira produzida na primavera, caracteriza-se por apresentar uma menor densidade. Por outro lado a madeira produzida

no outono, caracteriza-se pela alta densidade das suas células. (9) Através da contagem dos anéis de crescimento é possível tirar conclusões acerca da idade da árvore. (10)

2.2 Pavimentos de piso

O pavimento de um piso consiste numa camada de peças interligadas entre si colocados sobre um suporte, formando um padrão. Este suporte deve possuir boas características físicas e mecânicas, definidas em função do uso, das cargas a aplicar, das condições ambientais e do tipo de pavimento a colocar. (2) O suporte mais usado é uma betonilha de cimento.

A madeira, a pedra e os materiais cerâmicos como ladrilhos e mosaicos, são os materiais mais utilizados em revestimentos de pisos. A escolha do material usado depende do peso de móveis e equipamentos a que o piso estará sujeito bem como da circulação de pessoas prevista para esse local.

2.2.1 Exigências funcionais dos pavimentos

De maneira a garantir a durabilidade do pavimento, este tem que cumprir certas exigências. Os pavimentos devem ser constituídos por materiais que quando submetidos a variações de temperatura, de humidade ou ações provocadas por agentes biológicos, não alterem as suas características. Devem ser resistentes ao desgaste, ao choque, a agentes químicos e à humidade. (4)

Para além das exigências de durabilidade, um pavimento deve garantir certas condições de habitabilidade e de segurança. As condições de segurança são impostas através de regulamentos que asseguram a integridade física dos utilizadores. Estas dividem-se em riscos correntes nos quais se encontram a resistência mecânica a cargas e segurança na circulação e riscos não correntes onde se encontra a segurança contra os riscos de incêndio e contra eletrocussão. (4)

As exigências de habitabilidade focam-se no conforto dos utilizadores do piso e incluem parâmetros como conforto acústico, visual, de circulação, tátil, higrotérmico e salubridade. (4)

2.2.2 A madeira como revestimento de piso

De fácil limpeza e manutenção, a madeira tem sido cada vez mais utilizada como pavimento, tendo vindo a substituir os materiais cerâmicos e a pedra. Através da utilização de placas retangulares de madeira denominadas régua, é possível criar um acabamento natural, acolhedor e isolante uma vez que a madeira é um bom material isolante térmico e acústico. (11)

As espécies de madeira utilizadas em pavimentos são bastante diversificadas e provêm de todo o mundo. Existem madeiras exóticas provenientes de zonas como o Brasil (jatobá, ipê, cerejeira brasileira) ou de África (sucupira). O abeto, carvalho europeu, faia e pinho, são madeiras

provenientes da europa. A madeira de carvalho é a mais utilizada em pavimentos, seguindo-se das madeiras exóticas cujo consumo tem vindo a diminuir ao longo dos anos. (12)

Há dois sistemas de fixação dos pavimentos em madeira: o tradicional, onde as réguas são pregadas a um ripado de madeira previamente fixado ao suporte ou o sistema por colagem, onde as réguas são coladas diretamente no suporte. (13; 14)

2.2.2.1 Tipos de pavimentos em madeira

Um pavimento revestido por madeira maciça é constituído por várias réguas de madeira obtidas diretamente do tronco ou ramos de árvores. Estas peças são formadas com apenas uma camada de madeira, como se pode observar na figura 4, e necessitam de um suporte sobre o qual são colocadas através de pregagem ou colagem. (15)

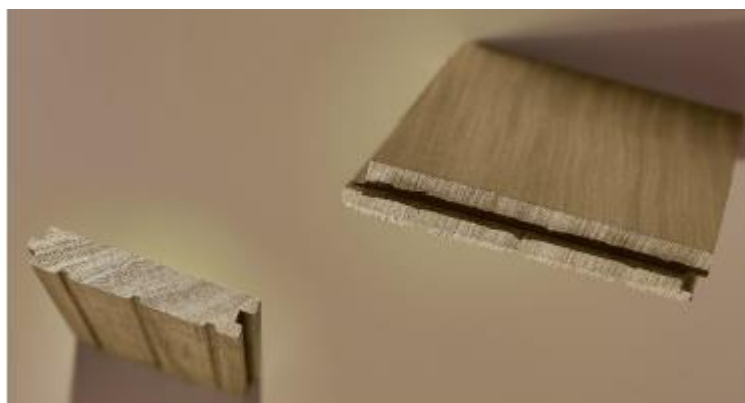


Figura 4 - Réguas de madeira maciça (13)

Para além de peças de madeira maciça é possível encontrar pavimentos constituídos por peças em laminado. Este tipo de pavimento, ilustrado na figura 5, é constituído por réguas com três camadas distintas de madeira ou de produtos derivados desta.

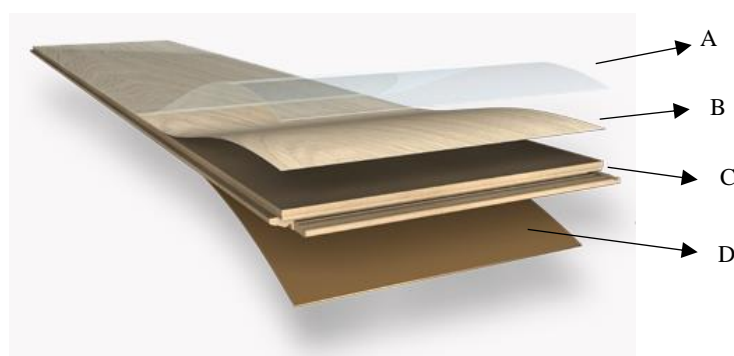


Figura 5 – Diferentes camadas de um pavimento laminado: A- Película de proteção; B-Folha a imitar madeira ou madeira maciça; C-Camada de fibra de elevada ou média densidade e D-Camada de proteção (16)

A camada de topo confere o acabamento final à peça e é composta por um filme decorativo a imitar a madeira, denominado folha, que é protegido por um material plástico rígido, resistente ao desgaste. Por vezes este filme decorativo é substituído por uma folha de madeira maciça. (4) (16) (14)

Seguidamente, há uma camada intermédia formada por um painel de fibra de elevada ou média densidade, mais conhecido por HDF ou MDF, ambos derivados da madeira que conferem rigidez à peça. Este material é extremamente duradouro, estável e muito resistente à humidade. (4) (16) A terceira camada, aplicada na face inferior da peça, está em contacto com o suporte e tem como função proteger e equilibrar a camada intermédia garantindo que esta não afunde nem curve quando instalada. (4)

O pavimento laminado é de fácil aplicação, não se desgasta facilmente e possui um baixo custo. Por outro lado tem uma baixa resistência à água e possui uma vida útil curta. (14)

Existem vários tipos de peças de pavimento em madeira que diferem em dimensões e formas de aplicação. Soalho, taco, parquet, lamparquet e parquet industrial são alguns dos exemplos. (2) (11) Não existem normas para definir as diferentes peças de pavimento, o que dificulta a caracterização destas, mas de acordo com a gíria são classificados como soalhos as régua retangulares de maiores dimensões, enquanto o parquet, taco, lamparquet possuem menores dimensões. Normalmente no soalho e parquet, cada régua é macheda nos quatro lados, possibilitando o encaixe destas régua através do sistema macho-fêmea (figura 6). (17)



Figura 6 – Na imagem da esquerda está representado um pavimento em soalho, enquanto que na imagem da direita está representado os lados machedos de uma peça de soalho. (2)

2.3 Tratamento da madeira

Para evitar a deterioração da madeira e prolongar o seu tempo de vida útil é necessário submeter a peça a vários processos com a finalidade de se obter um material resistente. Uma peça de pavimento de madeira é em primeiro lugar, submetida a um processo de lixagem com o objetivo de nivelar a superfície e eliminar possíveis imperfeições. De seguida são aplicados diversos produtos de revestimento para proteger e melhorar o aspeto da madeira.

2.3.1 Lixagem

O processo de lixagem é essencial no acabamento de madeira. É através deste processo que é possível regularizar o nível da superfície e eliminar as imperfeições existentes. Ao lixar uma superfície cria-se uma rugosidade a nível microscópico que vai promover a aderência entre as camadas de revestimento e o substrato de madeira onde estas são aplicadas. (18) (19) Na figura 7 é possível observar as diferenças antes e depois de uma superfície de madeira ser sujeita ao processo de lixagem.

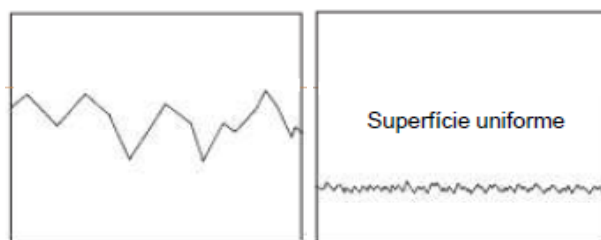


Figura 7 – Superfície da madeira antes da lixagem (A) e depois (B) (20)

A lixagem deve ser realizada quando o substrato de madeira se encontra seco em profundidade e deve ser feita no sentido do veio da madeira. Se for feita em sentido contrário pode resultar na formação de riscos que são visíveis mesmo após a peça ter sido envernizada. (18) (19)

O processo de lixagem pode ser manual ou mecânico, sempre com recurso a uma folha de lixa. Estas folhas podem possuir vários tipos de grão com valores entre os #20 e #1600, do mais grosso ao mais fino, sendo que quanto menor o grão mais abrasiva será a lixa. (18) (19)

2.3.2 Envernizamento

O envernizamento é um processo que proporciona uma melhor aparência ao substrato. Para além de possuir uma função estética, o envernizamento confere também uma barreira protetora contra a ação de agentes atmosféricos (como a humidade), biológicos (como fungos e insectos) e químicos que possam destruir a madeira. Com o objetivo de proteger a madeira destes agentes a superfície deve ser revestida por um verniz ou tinta. (21)

O verniz consiste num revestimento que permite uma cobertura transparente, realçando o aspeto do material onde é aplicado, conferindo-lhe diversos brilhos e uma grande capacidade de resistência. Caracteriza-se por uma apresentação não pigmentada líquida, pastosa ou sólida que após aplicação em camada fina sobre uma superfície apropriada e ao fim de um determinado tempo, forma uma película contínua, sólida, transparente ou translúcida e mais ou menos dura. (22)

O envernizamento pode ser feito manualmente, utilizando rolo ou pincel, com recurso a pistolas pneumáticas, equipamentos de aplicação automática como rolo ou cortina/jato, entre outros. (23) (18) Podem ser aplicadas várias camadas de verniz, dependendo do número de demãos.

As características de um verniz que determinam o seu desempenho podem dividir-se em propriedades antes da sua aplicação (propriedades reológicas, como a viscosidade) e após a sua aplicação (dureza, brilho e aderência). Portanto, para caracterizar um verniz são usados parâmetros como o brilho, a dureza, viscosidade e aderência.

A viscosidade define-se como a resistência de um fluido à deformação provocada por forças de cisalhamento que dificultam o seu movimento e está relacionada com o método de aplicação do revestimento, com o escoamento e a secagem do produto. (24) Valores de viscosidade inadequados podem provocar vários defeitos na superfície e problemas no escoamento do verniz. Viscosidades altas podem provocar crateras, textura casca de laranja e fraco nivelamento da superfície, por outro lado um verniz com viscosidade baixa corre o risco de escorrer e não aderir ao substrato. Para evitar estes defeitos e controlar a viscosidade devem ser adicionados solventes que diluam o verniz, que normalmente baixam a viscosidade. (25)

Uma das características mais importantes é a dureza, esta pode ser definida como a capacidade que a película sólida, formada pelo revestimento, tem de resistir a agressões externas como a penetração de um objeto. Esta propriedade influencia vários parâmetros do produto final como a resistência da superfície ao impacto, a riscos e efeitos de abrasão. (25)

O brilho está relacionado com a capacidade que uma superfície tem de refletir luz. Este depende de fatores como o índice de refração do material, ângulo de incidência da luz e textura da superfície (rugosidade). Uma superfície rugosa a nível microscópico, dispersa a luz sendo considerada uma superfície mate, por outro lado se a superfície for suave é considerada brilhante. No caso das superfícies microrugosas, quando a luz incide, é refletida em várias direções causando uma diminuição do brilho. Essa diminuição do brilho aumenta quantas mais forem as direções para onde a luz é refletida. (26) Existem diferentes graus de brilho: alto brilho, brilho, semi-brilho, semi-mate, mate, mate profundo e supermate.

Uma boa aderência é um pré-requisito para um bom desempenho do revestimento, garantindo que este permaneça fixo sobre o substrato depois de seco. Esta propriedade resulta das forças de ligação que se estabelecem entre a película formada pelo revestimento e o substrato. (24) A aderência depende da quantidade do revestimento que penetra na superfície e quanto maior for a rugosidade do substrato, maior a penetração, resultando numa maior aderência. O processo de lixagem concede à superfície do substrato, a rugosidade necessária a nível microscópico, visto que numa superfície lisa, a aderência é fraca. (19)

Quando o processo de lixagem não resulta ou não é suficiente, existem produtos que podem ser adicionados à formulação com o objetivo de aumentar a aderência, como por exemplo, resinas e promotores de aderência. (27)

2.3.2.1 Esquema de pintura

O conjunto das várias camadas de tintas, vernizes ou produtos similares aplicados numa ordem específica sobre o substrato denomina-se esquema de pintura e constitui o revestimento da peça. Num esquema de pintura existem três camadas principais: o primário, a sub-capa ou camada intermédia e por fim o acabamento. Entre a aplicação destas camadas, a superfície deve ser sempre lixada e limpa antes da aplicação da camada seguinte. (28) (24)

Diretamente sobre o substrato é aplicado um primário ou fundo com o objetivo de proteger a superfície e garantir a aderência das camadas seguintes. (28) (24) O tapa-poros é um exemplo de um primário. Aplicado como primeira demão, é constituído por resinas nitrocelulósicas ou nitrosintéticas e tem com função preencher os poros e o veio da madeira resultando num acabamento perfeitamente liso com os poros fechados. (29)

Seguidamente é aplicada uma sub-capa ou camada intermédia, com a função de regularizar a superfície tornando a base o mais uniforme possível. (28) (24)

E por fim é aplicado o acabamento constituído por uma ou várias demãos de uma tinta, verniz ou produto similar. Esta camada fica em contato com o meio exterior, sendo a primeira a sofrer agressões de agentes de degradação e confere o aspeto final à peça. (28) (24)

2.3.3 Cura

Finalmente o último passo é a formação da película sólida, após aplicação do verniz no substrato. Neste passo dá-se um processo de cura, onde o filme líquido se transforma num filme protetor. (30)

Após a aplicação do verniz, dá-se a evaporação do solvente. A este processo dá-se o nome de secagem física e pode ocorrer ao longo de todo o processo de cura. Simultaneamente, ocorre uma reação química que pode ocorrer por ação do calor (cura térmica), por ação de radiação ultravioleta (fotopolimerização), por adição de um agente químico (cura química) ou por ação de uma resina autopolimerizável presente na formulação do verniz (cura física). (31)

Quando são utilizados dois mecanismos diferentes, o processo de cura é denominado por cura dual. Através desta combinação são eliminados alguns problemas dos mecanismos quando usados individualmente. Este método surgiu da necessidade de garantir a cura de zonas de sombras ou onde a radiação ultravioleta é fraca, no caso da cura por radiação ultravioleta de objetos 3D. (32)

Combinando a fotopolimerização por radiação ultravioleta com outro mecanismo garante-se que a cura de objetos com formas complexas seja completa. (33)

Uma cura dual realiza-se em duas etapas, onde cada etapa corresponde a um processo de cura diferente. Neste trabalho a primeira etapa foi a cura física, onde durante a evaporação do solvente, as moléculas da resina ficam compactadas, levando-as a reagir entre si. No último passo de formação da película sólida o revestimento é sujeito à radiação ultravioleta completando a sua cura.

2.3.4 Manutenção do piso

No caso de pisos já gastos ou envelhecidos é necessário efetuar a sua manutenção. Esta implica um processo de lixagem do pavimento com o objetivo de remover o revestimento anterior e nivelar a superfície. Seguidamente são aplicados vernizes ou tintas respeitando o esquema de pintura descrito na secção 2.3.2.1. Estes revestimentos dependem do estado do pavimento.

2.4 Cura por Radiação Ultravioleta

Fotopolimerização, ou cura por radiação ultravioleta, são termos que se referem ao processo fotoquímico no qual uma luz ultravioleta de elevada intensidade é usada para curar ou secar tintas, vernizes ou adesivos. Através da radiação ultravioleta, dá-se a conversão de um líquido reativo num filme sólido. (34)

No processo de cura por radiação ultravioleta, o revestimento líquido é aplicado sobre o substrato, seguidamente dá-se um período de tempo de repouso onde ocorre a secagem física (demoninado *flash off*). Terminado este intervalo de tempo, o substrato é colocado num equipamento onde será exposto a radiação ultravioleta. Aqui o substrato é irradiado com radiação ultravioleta (entre os 100 e os 400nm) proveniente de lâmpadas emissoras de radiação. Na figura 8, é possível observar o espectro eletromagnético e a região ultravioleta que se divide em radiação UV-A, UV-B e UV-C.

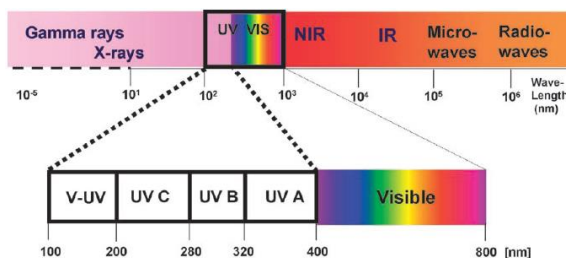


Figura 8 - Espectro eletromagnético (34)

2.4.1 Vantagens e Desvantagens

O uso de revestimentos de cura ultravioleta tem sofrido um enorme desenvolvimento nos últimos anos, verificando-se um aumento do seu uso na indústria devido às inúmeras vantagens que estes apresentam. (34)

A sua principal vantagem é a rapidez, no sentido em que a sua aplicação e cura demoram apenas algumas horas, contrariamente aos processos de cura química ou térmica que podem demorar dias.

Outra vantagem consiste na redução de emissão de COV's, considerados poluentes atmosféricos que quando libertados para a atmosfera e em contacto com a luz solar produzem ozono, nevoeiro fotoquímico e chuvas ácidas. Os COV's são considerados gases do efeito de estufa e estão presentes na formulação de vernizes de base solvente. (35) (36) Em sistemas de cura por acção de radiação ultravioleta é possível usar formulações de base aquosa onde a emissão de COV's é mínima. Os revestimentos de cura ultravioleta apresentam ainda outras vantagens tais como: a poupança de energia uma vez que a cura se dá mais rapidamente, permitindo uma maior velocidade de produção, e uma elevada resistência química e física.

Contudo, a cura de substratos não planos ou estruturas 3D é ainda um problema na cura por radiação, uma vez que se criam zonas onde a radiação não atinge o substrato, não ocorrendo polimerização e resultando numa cura pouco eficiente. Ainda como desvantagens é de referir o custo elevado das matérias-primas e a influência do oxigénio, que atua como inibidor da polimerização, a dificuldade de cura de sistemas pigmentados e o custo elevado das matérias-primas. (34)

Como referido anteriormente, um dos grandes inconvenientes do processo de cura por ação de radiação é a inibição da polimerização provocada pelo oxigénio, presente na atmosfera. Esta inibição deve-se à elevada reatividade do oxigénio com os radicais livres formados durante as etapas de iniciação e propagação da polimerização.

O oxigénio pode reagir com radicais livres, as espécies excitadas do fotoiniciador (equação 1), dando origem a um superóxido (O_2^\bullet) e reverte o fotoiniciador ao seu estado não excitado, não reativo. Esta reação resulta na redução de produção de radicais livres pelo fotoiniciador. (37)



Outra forma de ocorrer a inibição é se o superóxido formado na reação anterior reagir com um radical livre (R^\bullet) formando um radical peróxido (ROO^\bullet) (equação 2). Este radical é relativamente estável e não vai iniciar a polimerização, agindo como inibidor. (37) (34)



Dá-se então um período de inibição, que termina quando todo o oxigénio for consumido. Esta inibição resulta numa cura ineficiente do revestimento. (34) De maneira a evitar a inibição, foram desenvolvidas várias metodologias ao longo dos anos, sendo a mais comum o uso de fotoiniciadores do tipo II ou a criação de uma atmosfera inerte. (38)

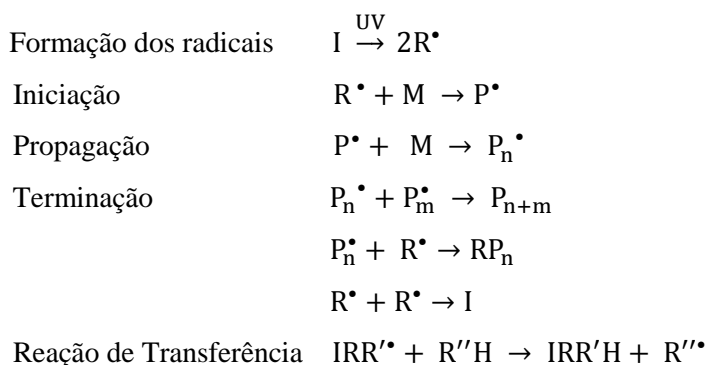
Todavia, as vantagens deste processo suplantam as desvantagens, permitindo que a cura de substratos através de radiação ultravioleta seja cada vez mais utilizada na indústria de tintas e vernizes.

2.4.2 Tipos de polimerização na cura por radiação ultravioleta

A polimerização radicalar e a polimerização catiónica são dois tipos de polimerização que podem ocorrer em sistemas de cura por radiação ultravioleta. Embora os princípios básicos destas polimerizações sejam idênticos, elas diferem na espécie reativa que reage com o monómero. Na polimerização radicalar está envolvido um radical enquanto na polimerização catiónica são usados cátions. Atualmente, a polimerização radicalar é a mais utilizada.

2.4.2.1 Polimerização radicalar

A polimerização radicalar é caracterizada por 3 passos: iniciação, propagação e terminação, como demonstrado no esquema seguinte:



Primeiramente, o fotoiniciador (I) absorve a luz ultravioleta, dissociando-se e formando radicais livres (R^{\bullet}). No passo da iniciação, o passo mais lento, os radicais livres interagem com os monómeros (M) quebrando a ligação dupla e dando origem a espécies ativas em crescimento (P^{\bullet}). (38)

A propagação ocorre quando as espécies reativas (P^{\bullet}) reagem com outros monómeros. Neste passo ocorre o crescimento das cadeias sendo este proporcional ao consumo dos monómeros. Na polimerização radicalar a etapa de propagação é a mais rápida. (38)

No último passo da polimerização, denominado de terminação, dá-se o cessar do crescimento da cadeia, que pode ocorrer de diferentes modos, nomeadamente duas cadeias em crescimento podem

reagir entre si formando uma única cadeia (P_{n+m}), ou dois radicais (R^*) podem encontrar-se, assim como um radical (R^*) pode reagir com uma cadeia em crescimento (P_n^*), terminando a reação (RP_n). (34) (38) . É também nesta etapa que podem ocorrer reações de transferência de cadeia nas quais o polímero em crescimento retira um hidrogénio a outra molécula parando a polimerização deste e formando um novo radical.

2.4.2.2 Polimerização catiónica

A polimerização catiónica envolve uma espécie eletrofílica que reage com o monómero. Para iniciar este tipo de polimerização são utilizados ácidos de Bronsted como H_2SO_4 , $HClO_4$ e H_3PO_4 ou ácidos de Lewis como BF_3 , $AlCl_3$, $TiCl_4$ e $SnCl_4$. No caso dos ácidos de Lewis é necessário ainda utilizar um co-iniciador com o objetivo de ativar os ácidos e para esse efeito são utilizados doadores de prótons como água, álcool e um ácido orgânico ou um dador de catiões como haleto de alquila. (39)

Os passos da polimerização catiónica são idênticos aos passos da polimerização radicalar: uma primeira etapa onde se forma um catião (iniciação), uma segunda de crescimento da cadeia (propagação) e uma última onde ocorre o fim da reação (terminação).

Este processo de polimerização é rápido, consome pouca energia e não necessita de uma atmosfera inerte, pois a presença de oxigénio não inibe a polimerização. Por outro lado, é um processo caro que impede a sua utilização por parte da indústria. (34)

2.4.3 Composição de um verniz curável por radiação ultravioleta

A composição de um verniz depende de vários fatores, como o modo de aplicação, o substrato onde é aplicado, a função que irá desempenhar, entre outros.

Normalmente, um verniz é constituído por uma mistura de vários componentes incluindo ligantes, solventes e aditivos. Os ligantes constituem a parte não volátil do verniz, sendo um conjunto de componentes que permitem a formação da película sólida, como resinas. (35) Os solventes mais utilizados são a água e solventes orgânicos como hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, ésteres, éteres e cetonas. (40) Por último, os aditivos, são componentes altamente eficazes, que são incorporados em pequenas percentagens na formulação do verniz com o objetivo de melhorar determinadas características.

Tipicamente, a formulação de um verniz curável por radiação ultravioleta contém 25 a 90% de resinas, 15 a 60% de solvente; 0,5 a 8% de fotoiniciador e 1 a 5% de aditivos. (34)

2.4.3.1 Resinas

A resina confere ao filme curado propriedades básicas como dureza, flexibilidade, resistência física e química, para além de determinar a velocidade do processo de cura.

De acordo com a norma NP 41, uma resina define-se como uma “substância orgânica sólida, semi-sólida ou líquida, amorfa, termoplástica ou termoendurecível, má condutora de eletricidade, em geral insolúvel em água, mas solúvel em certos solventes orgânicos”. (22) As resinas apresentam um papel fundamental no que diz respeito ao aspeto e desempenho final do material, pois determinam características como o brilho, propriedades mecânicas, resistência à radiação UV e resistência química e mecânica entre outros. As resinas possuem ainda influência no tempo de cura do substrato.

São tipicamente polímeros sólidos com elevada massa molecular que são classificados de acordo com a sua origem, resinas sintéticas, produzidas pelo homem ou resinas naturais que se podem encontrar na natureza. (41) Na polimerização radicalar das resinas, o radical formado pelo fotoiniciador ataca a ligação dupla do grupo funcional ou ataca o grupo epóxido da resina, formando um centro ativo em crescimento que vai reagir com a resina dando origem a uma película sólida.

Na indústria de vernizes, as resinas sintéticas, como as resinas poliéster, poliuretano, alquídicas e epóxi, são as mais usadas.

2.4.3.1.1 Resinas poliéster

As resinas poliéster definem-se como sendo resinas sintéticas resultantes da policondensação de poliácidos e polióis. (42) Classificam-se de acordo com a presença ou ausência de ligações duplas na sua estrutura química, as resinas poliéster insaturadas apresentam ligações duplas na cadeia polimérica, que facilitam a reticulação com solventes reativos, nomeadamente o estireno. As resinas poliéster saturadas, que apenas possuem ligações simples, não são usadas em formulações de cura ultravioleta. (41)

As resinas poliéster insaturadas foram as primeiras a serem usadas em formulações de cura por radiação ultravioleta, mas devido à toxicidade do estireno, o seu uso tem vindo a diminuir. (34) (41) (42)

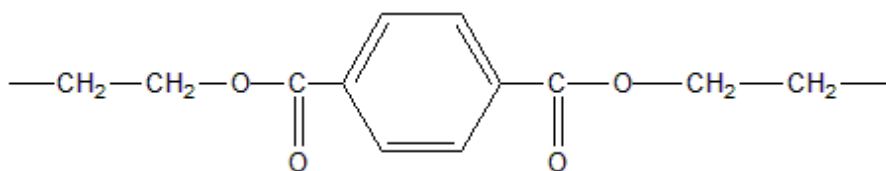


Figura 9 - Estrutura química de uma resina poliéster (43)

Dentro da classe das resinas poliéster encontram-se as resinas alquídicas (figura 10) que são resinas poliéster modificadas com moléculas de ácidos gordos. Estas resinas são muito usadas em

formulações de vernizes devido à sua versatilidade e baixo custo, sendo muito importantes na proteção contra a corrosão. (42)

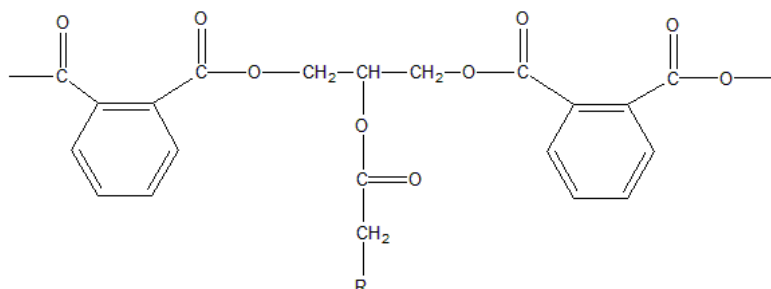


Figura 10 – Exemplo da estrutura química de uma resina alquídica (67)

2.4.3.1.2 Resinas de poliuretano

As resinas de poliuretanos são resinas sintéticas resultantes da reação entre um poliálcool com dois ou mais grupos hidroxilo (-OH) e de isocianatos que contém mais do que um grupo isocianato (-NCO) (figura 11). (42)

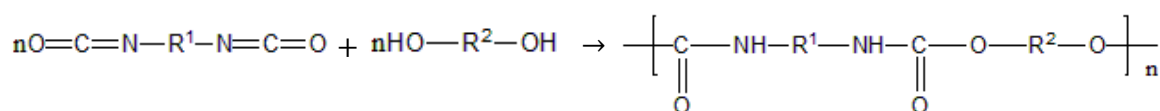


Figura 11 - Formação de um poliuretano através da reação de um diisocianato com um diol (44)

Apesar de apresentarem uma boa resistência química e a manchas, tempo de secagem curto e resistência à humidade e à abrasão, as resinas poliuretano apresentam um preço elevado, restringindo a sua utilização apenas para casos onde o seu desempenho justifique o custo. (41)

2.4.3.1.3 Resinas epóxi

As resinas epóxi são resinas sintéticas contendo grupos epóxido, como ilustrado na figura 12, geralmente preparadas usando epícloridina e bisfenol. (42)

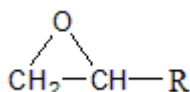


Figura 12 - Grupo epóxido (45)

Esta classe de resinas proporciona ao substrato dureza, uma excelente resistência mecânica, química e térmica assim como uma boa resistência à corrosão e à humidade. (45) (46) (41)

2.4.3.1.4 Resinas acrilato

As resinas acrilato são as mais utilizadas em formulações de revestimentos de cura por ação de radiação ultravioleta. (34) As resinas acrilato podem dividir-se em resinas acrilato de epóxi,

acrilato de uretano, e acrilatos de poliéter e poliéster, sendo as resinas acrilato de uretano as mais usadas em formulações de cura por radiação ultravioleta.

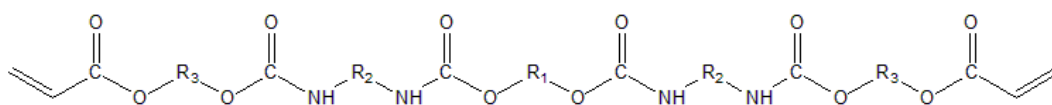


Figura 13 - Acrilato de uretano (47)

Dentro da classe das resinas acrilato de uretano, estas dividem-se ainda em resinas acrilato de uretano aromático e acrilato de uretano alifático. As resinas acrilato uretano aromático são sintetizadas a partir de diisocianatos aromáticos e têm tendência a provocar o amarelecimento do substrato, mas apresentam uma elevada dureza e resistência ao risco. A partir de diisocianatos alifáticos, são sintetizados as resinas acrilato de uretano alifático, que são usadas em aplicações exteriores, uma vez que conferem uma resistência às condições climáticas. Ao contrário das aromáticas, as resinas acrilato de uretano alifáticas não provocam amarelecimento do substrato. O custo elevado é uma das desvantagens deste tipo de resinas. (34) (47)

2.4.3.1.5 Resinas nitrocelulósicas

Da reação da celulose com ácido nítrico, resultam resinas nitrocelulósicas (figura 14). (33) Os filmes resultantes das resinas nitrocelulósicas são caracterizados por possuírem boa dureza e transparência e por serem resistentes à humidade. Para além das vantagens relativas ao filme produzido, as resinas nitrocelulósicas possuem um baixo custo e são de secagem rápida. Estas resinas possuem como inconveniente a má aderência ao substrato. (33)

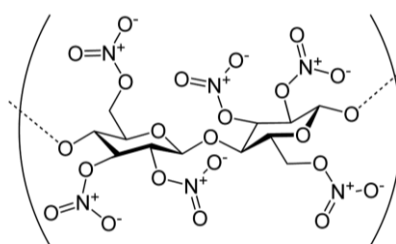


Figura 14- Estrutura química da nitrocelulose (48)

As resinas de nitrocelulose podem ser de alta, média ou baixa viscosidade, sendo que o filme formado por nitrocelulose de alta viscosidade é caracterizado por possuir boa flexibilidade assim como elevada resistência a fendas. A nitrocelulose com média viscosidade é a que possui um maior leque de aplicações, sendo principalmente usada em vernizes para mobiliário mas também pode ser usada em revestimentos para metais. Por último, a nitrocelulose de baixa viscosidade produz vernizes com alta percentagem de sólidos. (49)

2.4.3.2 Fotoiniciadores

Os fotoiniciadores são compostos que quando expostos à radiação ultravioleta absorvem fótons formando espécies reativas através da quebra das suas ligações, que irão dar início à reação de polimerização. (34)

Um bom fotoiniciador deve sofrer uma reação química após absorção de luz ultravioleta e o seu espectro de absorção deve coincidir com o espectro de emissão de radiação ultravioleta.

Na polimerização catiónica são usados ácidos de Bronsted como ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido perclórico (HClO_4) ou ácidos de Lewis como o trifluoreto de boro (BF_3), enquanto na polimerização radicalar os fotoiniciadores podem ser divididos em dois grupos: Tipo I e do Tipo II. (50) (39)

Os fotoiniciadores do tipo I, sofrem uma clivagem homolítica unimolecular após absorção da radiação, originando radicais. Por outro lado, os fotoiniciadores do tipo II originam radicais através da transferência de um hidrogénio ou eletrão de um co-iniciador. Esta reação é bimolecular pois é necessária a presença de um co-iniciador que atua como dador de hidrogénio. (50)

Na figura 15 estão ilustrados exemplos de fotoiniciadores do tipo I e tipo II, nomeadamente a hidroxiciclohexil fenil cetona e a benzofenona, respetivamente. (38)

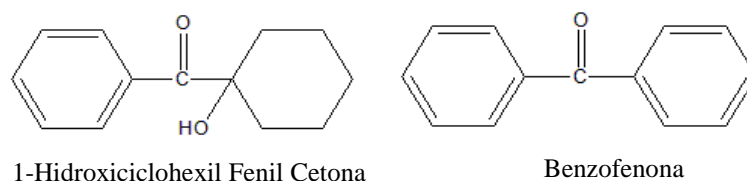


Figura 15 - Fotoiniciador do tipo I, 1-Hidroxiciclohexil Fenil Cetona e Fotoiniciador do tipo II, Benzofenona (38)

2.4.3.3 Solventes

Os solventes ajustam a viscosidade do verniz permitindo uma melhor aplicação. São líquidos voláteis que dissolvem as resinas e os aditivos do verniz. Podem ser divididos em duas categorias: solventes orgânicos e água, resultando em vernizes de base solvente e vernizes de base aquosa, respetivamente. Como solventes orgânicos existem os álcoois, ésteres, éteres, cetonas, hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos. (51)

A utilização de vernizes de base solvente resulta em emissão de COV's, considerados poluentes atmosféricos. Para além da emissão de COV's, a libertação de odores é também um fator importante na escolha do solvente. Em espaços pouco ventilados, a evaporação do solvente pode ser desconfortável ou até mesmo perigosa para os trabalhadores. (52)

Para solucionar os problemas de vernizes de base solvente foram desenvolvidos os vernizes de base aquosa, caracterizados por terem reduzida emissão de COV's e pela reduzida libertação de odores. Atualmente, a água está presente em cerca de 80% das tintas e vernizes produzidas, em substituição dos solventes orgânicos. A aplicação de vernizes de base aquosa traduz-se numa baixa toxicidade e reduzido risco de incêndio. (30)

2.4.3.4 Aditivos

Consideram-se aditivos, os materiais incluídos na formulação em quantidades geralmente inferiores a 5% e que são capazes de prevenir defeitos no revestimento e melhorar certas propriedades do verniz. (49) De acordo com a função que se pretenda que estes agentes cumpram é possível adicionar à formulação: agentes mateantes, agentes anti-espuma, biocidas, molhantes, agentes anti-cratera e agentes nivelantes. (35) Apesar de estarem presentes em pequenas quantidades, os aditivos possuem um papel importante no desempenho de um verniz.

Biocidas são substâncias usadas na proteção do revestimento contra ataques biológicos causados por algas, fungos ou outros organismos que se propagam em ambientes húmidos ou em climas mais quentes. Os biocidas são classificados de acordo com o organismo que afetam ou destroem. Estes dividem-se em algicidas para combater a proliferação de algas, bactericidas que destroem bactérias e fungicidas no caso de fungos. (53)

Ao longo da preparação e aplicação da formulação de um verniz, devido à incorporação de ar na mistura, normalmente ocorre a formação de espuma, resultando na criação de bolhas de ar que levam à presença de defeitos visíveis na superfície do revestimento, após aplicação e cura. Assim, torna-se necessário a presença de um agente anti-espuma que reduza ou elimine a espuma. Um agente anti-espuma é normalmente constituído por um óleo mineral ao qual se adicionam partículas hidrofóbicas finamente dispersas como sílicas ou poliureias. No sentido de aumentar o poder anti-espuma podem ainda ser adicionadas pequenas quantidades de silicone. (53) (49)

Os agentes nivelantes melhoram o nivelamento do filme do verniz aplicado, através do abaixamento da tensão superficial do revestimento e mantendo-a constante ao longo da área total da superfície. (53) Com a adição de agentes nivelantes à formulação evita-se a formação de crateras, pequenos buracos e uma superfície com aspecto casca de laranja. (49)

Uma molhagem deficiente da superfície, pode dar origem a crateras e outros defeitos visíveis no filme. De maneira a que o processo de molhagem se dê sem problemas, o revestimento deve possuir uma tensão superficial inferior à da superfície. Com o objetivo de baixar a tensão superficial do verniz, adiciona-se um agente molhante à formulação. Este componente é formado por moléculas anfifílicas com uma estrutura semelhante a um tensioativo. (53)

O brilho é uma das propriedades mais importantes do revestimento. Quando a luz reflete numa superfície suave esta apresenta brilho, mas por outro lado uma superfície é considerada mate, sem brilho, quando a luz é dispersa assim que atinge a superfície. (53)

Os agentes mateantes afetam esta propriedade, diminuindo o brilho através da criação de micro-rugosidades na superfície de maneira a esta dispersar a luz em vez de a refletir, resultando num filme mate. Estes componentes são formados por partículas com diâmetros com dimensões entre 1 e 50 μm , normalmente são utilizadas sílicas ou ceras. (53)

Para aumentar a velocidade da secagem e da cura do revestimento são utilizados catalisadores, substâncias que não são consumidas no processo e a sua composição depende da natureza da reação a catalisar. (21)

Alguns sistemas usam catalisadores ácidos como ácido fosfórico, ácidos carboxílicos, ácido sulfónico enquanto outros sistemas utilizam ácidos de Lewis. (53)

2.4.4 Equipamento utilizado na cura por radiação ultravioleta

Um dos fatores mais importantes e que mais afetam a cura por radiação ultravioleta é a fonte de luz ultravioleta. A radiação ultravioleta obtém-se através de uma ou mais lâmpadas que emitem no comprimento de onda de cerca de 100 a 400 nm. A lâmpada de média pressão de mercúrio é o tipo de lâmpada mais usado neste processo. Esta consiste num tubo de quartzo contendo mercúrio e elétrodos em cada extremidade. Assim que é fornecida energia elétrica, forma-se um arco elétrico entre os elétrodos que aquece o mercúrio, transformando-se num plasma que emite radiação ultravioleta, visível e infravermelha. Cerca de 35% da radiação emitida é radiação ultravioleta. A estas lâmpadas podem ainda ser adicionados outros componentes como o gálio de maneira a alterar o espectro de emissão, mas o mais usual é conterem apenas mercúrio. (54)

Uma vez que a lâmpada ultravioleta transmite em todas as direções, é necessário a presença de refletores que direcionam a luz emitida para o substrato. Os refletores são constituídos principalmente por alumínio, contudo este material reflete também a radiação infravermelha, levando a um aquecimento do substrato. Por outro lado, a geometria do refletor também afeta a distribuição da radiação na superfície quer esta seja distribuída homoganeamente ou apenas focado num ponto do substrato. Existem dois tipos de refletores: elípticos e parabólicos. (34) Um refletor elíptico concentra a luz emitida num único foco, enquanto o refletor parabólico tem uma maior dispersão da radiação emitida, como se pode observar na figura 16.

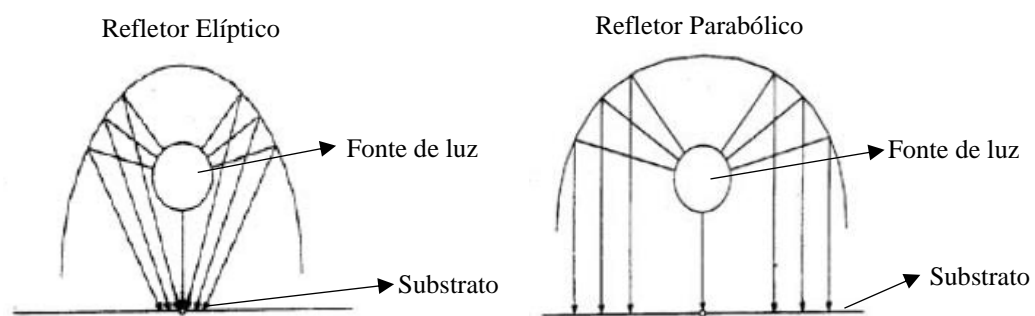


Figura 16 – Diferentes tipos de refletores usados em linha de cura por radiação ultravioleta (34)

3. Materiais e Métodos

Neste trabalho desenvolveram-se e caracterizaram-se várias formulações de verniz com o objetivo de encontrar a que apresentasse melhor dureza, resistência química e mecânica e que resultasse num processo rápido, diminuindo o tempo entre a aplicação e ser possível caminhar sobre o parquet sem provocar marcas ou imperfeições na superfície.

Numa primeira etapa selecionaram-se as diferentes matérias-primas (agentes anti-espumas, agentes molhantes, agentes nivelantes, agentes mateantes, fotoiniciadores e resinas) que possuíam as melhores características para a aplicação em questão. Para caracterizar os agentes mateante e anti-espuma foram preparadas formulações tendo a mesma base (Hidrodur Parket), sendo sujeitas a determinações da viscosidade, brilho e altura da espuma, com o objetivo de selecionar o aditivo que melhor se adequa ao sistema. Após a seleção de todos os componentes foram preparadas formulações do verniz que foram aplicadas em substratos de madeira e posteriormente curados por fotopolimerização. Foram também efetuados vários testes aos revestimentos de madeira com o objetivo de avaliar a aderência, dureza, resistência à penetração, resistência ao risco e brilho.

3.1 Seleção das matérias-primas

A seleção das matérias-primas é um passo crucial para garantir que o produto final vá de encontro às propriedades desejadas. Sendo assim, inventariaram-se todas as matérias-primas existentes em armazém (agentes anti-espumas, agentes molhantes, agentes nivelantes, agentes mateantes, fotoiniciadores e resinas) e as respetivas características que foram compiladas em tabelas apresentadas nos anexos no ponto 7.1.. Posteriormente, selecionaram-se apenas as matérias-primas que fossem compatíveis com sistemas de base aquosa, de cura por radiação ultravioleta e para aplicação em madeira.

Neste sentido foram escolhidos como agente molhante o aditivo MPAD053, como agente nivelante o MPAD114, como fotoiniciador o MPAD084, como resina de cura física o MPRS068, como resina de cura ultravioleta o MPRS024 e a água como solvente. No caso dos agentes anti-espuma e agente mateante foi feito um estudo de caracterização dos aditivos com a finalidade de selecionar os que apresentavam as melhores características. Por outro lado, os agentes nivelante e molhante não foram testados, uma vez que a sua caracterização é difícil, requerendo equipamento que a empresa não possuía.

Por uma questão de confidencialidade, todas as matérias-primas estão identificadas pelo seu código interno da empresa e não pela sua designação de mercado.

3.2 Desenvolvimento das formulações

Inicialmente foram avaliados diferentes agentes anti-espumas e agentes mateantes, de maneira a selecionar os mais compatíveis com o sistema em estudo. Foram efetuados vários testes e medições às formulações e aos revestimentos resultantes.

3.2.1 Seleção do agente mateante e da quantidade a usar

Um agente mateante tem como função diminuir o brilho de um verniz ou tinta. Estas partículas, após aplicação do revestimento, vêm ao de cima no filme, cobrindo o brilho das resinas. Para se avaliar a eficácia deste componente foi feita uma medição do brilho dos vernizes após a aplicação e cura. Foi também efetuada a medição da viscosidade das formulações, uma vez que os agentes mateantes são sólidos (pó), o que influencia fortemente esta propriedade. Foram escolhidos para avaliação, os agentes mateantes MPAD050, MPAD085, MPAD086, MPAD147 e MPAD150.

Como formulação base foi utilizado o produto Hidrodur Parket (tabela 1), por ser utilizado em parquet, ser o mais comum e de baixo custo. Este produto possui apenas cura física. Foi preparada uma formulação de 1 kg, numa lata cilíndrica de folha-de-flandres revestida com um produto adequado para revestimentos aquosos, sem adição de quaisquer agentes mateantes (M0). A composição é apresentada na tabela 1.

Tabela 1 - Formulação do produto base Hidrodur Parket (sem agente mateante), amostra M0

Referência	Componentes	% mássica
MPRS068	Resinas	86
MPRS060		
MPAD069	Agente anti-espuma	0,6
MPSO026	Coalescente	3
MPOQ002	Água	7,4
MPAD080	Agente molhante	0,5
MPAD079	Agente anti-cratera	1
MPAD090	Dispersante	0,5
MPAD052	Espessante	0,35
MPAD059	Agente mateante	0
MPAD061	Agente anti-espuma	1

Numa lata cilíndrica de 1 L, adicionaram-se as resinas, o agente anti-espuma e o coalescente. Adicionados estes componentes, a amostra foi colocada sob agitação (880 rpm) durante cinco minutos até que os componentes sólidos estivessem totalmente dispersados, utilizando para isso um agitador elétrico. Posteriormente, a mistura foi retirada do agitador e adicionaram-se os agentes molhante, anti-cratera e o dispersante. De seguida, e sob agitação (880 rpm), foi adicionado o espessante e o agente anti-espuma. Esta formulação base foi designada por formulação M0.

Posteriormente colocaram-se 150 g da formulação M0 em diferentes copos de polipropileno de 0,25 L, aos quais foram adicionadas diferentes quantidades dos agentes mateantes, correspondentes a cada amostra, de acordo com a tabela 2, e uma vez que os agentes mateantes são sólidos a mistura foi também efetuada sob agitação, até à dispersão destes. O intervalo de concentrações foi selecionado com base nas concentrações recomendadas nas fichas técnicas e nos valores usados na indústria. Seguidamente, mediu-se a viscosidade das formulações, efetuando uma medição por formulação.

Tabela 2 - Identificação das formulações obtidas no estudo de seleção dos agentes mateantes

Referência do Mateante	% Mássica	Identificação da Amostra
	0	M0
MPAD050	0,5	M1
	1	M2
	2	M3
	4	M4
	10	M5
MPAD085	0,5	M6
	1	M7
	2	M8
	4	M9
	10	M10
MPAD086	0,5	M11
	1	M12
	2	M13
	4	M14
	10	M15
MPAD147	0,5	M16
	1	M17
	2	M18
	4	M19
	10	M20
MPAD150	0,5	M21
	1	M22
	2	M23
	4	M24
	10	M25

As várias formulações foram aplicadas em vidros com 10x10 cm, com auxílio de um aplicador quadrangular que produz um filme de 150 µm de espessura, como ilustrado na figura 17. As formulações foram aplicadas num substrato de vidro, pois o brilho é um dos parâmetros de qualidade avaliados na empresa e portanto esta determinação foi feita de acordo com o método de ensaio interno para determinação desta propriedade.

Após aplicação das amostras nos vidros estas foram colocadas em repouso durante um período de quinze minutos, à temperatura ambiente, e de seguida foram colocadas num forno a uma temperatura de cerca de 60 °C durante uma hora. Como a formulação base não é de cura por ação de

radiação ultravioleta, não foi necessário irradiar as amostras com luz ultravioleta para estas curarem. Finalmente, foi medido o brilho dos revestimentos como descrito na seção 3.4.3.



Figura 17 - Aplicador quadrangular usado nas aplicações das formulações de verniz

3.2.2 Seleção do agente anti-espuma

A formação de espuma nas formulações é um problema sério que pode originar defeitos visíveis na superfície dos revestimentos. Portanto, torna-se necessário o uso de um agente anti-espuma adequado nas formulações de verniz.

Sendo assim, procedeu-se ao estudo preliminar para selecionar os agentes anti-espuma mais adequados, tendo sido selecionados para este estudo os aditivos MPAD008, MPAD061, MPAD069, MPAD097 e MPAD139.

Para avaliar o efeito da adição dos diferentes agentes anti-espuma, foi utilizada a mesma formulação base usada no estudo de seleção dos agentes mateantes, Hidrodur Parket, mas neste caso sem agentes anti-espuma. Esta formulação base sem agentes anti-espuma foi designada como E0 (tabela 3). Foi produzida uma amostra de 1 kg, seguindo o mesmo procedimento usado no caso dos agentes mateantes.

Tabela 3- Formulação do produto Hidrodur Parket sem agentes anti-espuma

Referência	Componente	% Mássica
MPRS068	Resina	86
MPRS060		
MPAD069	Agente anti-espuma	0
MPSO026	Coalescente	3
MPOQ002	Água	7,4
MPAD080	Agente molhante	0,5
MPAD079	Agente anti-cratera	1
MPAD090	Dispersante	0,5
MPAD052	Espessante	0,35
MPAD059	Agente mateante	0,55
MPAD061	Agente anti-espuma	0

Para cada agente anti-espuma foram preparadas três amostras com diferentes concentrações mássicas, 0,1; 0,3 e 0,5 %, conforme descrito na tabela 4. As diferentes quantidades de agentes anti-espuma foram pesadas e adicionadas a 150 g da formulação E0, sob agitação durante cinco minutos. Após a incorporação dos aditivos, as formulações estiveram sob agitação (880 rpm) durante dez minutos. As amostras foram transferidas para uma proveta de 250 mL e deixadas a repousar durante duas horas. Findo este intervalo de tempo, mediu-se a altura da espuma da amostra na proveta.

Tabela 4 - Identificação das amostras para estudo dos agentes anti-espuma

Referência	% Mássica	Identificação da amostra
Sem Anti-espuma	0	E0
MPAD008	0,1	E1
	0,3	E2
	0,5	E3
MPAD061	0,1	E4
	0,3	E5
	0,5	E6
MPAD069	0,1	E7
	0,3	E8
	0,5	E9
MPAD097	0,1	E10
	0,3	E11
	0,5	E12
MPAD139	0,1	E13
	0,3	E14
	0,5	E15

3.2.2.1 Análise aos agentes anti-espuma MPAD061 e MPAD097

Após o estudo do efeito dos diferentes agentes anti-espuma, voltou a analisar-se os aditivos MPAD061 e MPAD097, uma vez que estes apresentaram os melhores resultados na diminuição da formação de espuma. Estes aditivos foram analisados nas mesmas condições alterando apenas o tempo entre a agitação e a medição da espuma para uma e duas horas. Para re-avaliar o seu comportamento foi preparado uma nova amostra de 500 g de E0 e um novo conjunto de três amostras para cada aditivo, cada uma com 150 g de E0 e diferentes concentrações de anti-espuma de acordo com a tabela 5.

Tabela 5 - Identificação das amostras para o estudo dos agentes anti-espuma MPAD061 e MPAD097

Referência	Anti-Espuma (%)	Identificação da amostra
MPAD061	0,1	E16
	0,3	E17
	0,5	E18
MPAD097	0,1	E19
	0,3	E20
	0,5	E21

Após a adição do agente anti-espuma e da mistura com agitação (880 rpm) durante dez minutos, cada amostra foi transferida para uma proveta de 250 mL, onde esteve a repousar durante uma hora, sendo depois medida a altura da espuma usando a escala da proveta. Após duas horas, a altura da espuma foi novamente medida.

3.2.3 Formulação I

Após a seleção dos agentes mateante e anti-espuma, preparou-se uma formulação de verniz com todas as matérias-primas previamente selecionadas, nomeadamente como agente molhante o aditivo MPAD053, como agente nivelante o aditivo MPAD114, como fotoiniciador o MPAD084, como resinas o MPRS068 e o MPRS024 e a água como solvente. Após o estudo descrito anteriormente, foram selecionados como agente anti-espuma o aditivo MPAD061 e como agente mateante o aditivo MPAD085.

Seguidamente, foram definidas as quantidades dos diferentes componentes: 80 % de resinas (MPRS068 e MPRS024), 13,99 % de água (solvente) e 3 % de fotoiniciador como recomendado na literatura. No caso da resina de cura física foi selecionado a resina MPRS068 uma vez que em testes anteriores efetuados pela empresa, foi possível concluir que esta resina confere as melhores propriedades para além de ser usada em parquet e secar num período de tempo reduzido. Para definir a percentagem dos aditivos, foi consultada a ficha técnica de cada um. No caso dos agentes molhantes, decidiu-se usar 1 %, uma vez que a quantidade a adicionar deve estar entre 0,1 a 1 %. O nivelamento de uma superfície depende do método de aplicação do verniz, por exemplo se for utilizada uma pistola pneumática, esta confere um bom nivelamento e portanto a percentagem de agente nivelamento será baixa. Como neste verniz a aplicação será feita com recurso a rolo ou pincel, a percentagem de agente nivelante a adicionar foi de 1 %, pois o rolo ou pincel não confere um bom nivelamento. A percentagem dos aditivos não ultrapassa os 5 %, que é o recomendado na literatura.

As percentagens dos agentes anti-espuma e mateante foram baseadas nos estudos feitos anteriormente. Para o agente anti-espuma, usou-se 0,1 % e 0,91 % de agente mateante. Contudo, este valor pode ser alterado consoante o pedido do cliente. A quantidade de solvente a adicionar foi determinada de forma a se obter 100 %, tendo sido obtido um valor de 13,99 %.

As percentagens das resinas foram ajustadas no sentido de diminuir o teor de sólidos da mistura. O teor de sólidos corresponde à parte do verniz que no processo de cura não evapora, ou seja, a quantidade real dos componentes que ficam na película sólida. Valores elevados de teor de sólidos podem alterar a aparência da madeira, ocultando os poros. Para este tipo de produto, é recomendado um teor de sólidos que não ultrapasse os 38 %.

Reduziu-se a percentagem da resina MPAD024 para 20 % da formulação final, uma vez que esta possui cerca de 50 % de sólidos, ficando a mistura com um teor de sólidos de 36,6 %. Consequentemente a percentagem da resina MPAD068 foi aumentada para 60 %.

Na tabela 6 é possível observar a composição da formulação I, para a qual foi preparada uma amostra de 500 g numa lata cilíndrica revestida.

Tabela 6 - Formulação I

Referência	Componentes	%Mássica
MPRS068	Resina de cura física	60
MPRS024	Resina de cura UV	20
MPAD061	Agente anti-espuma	0,1
MPAD085	Agente mateante	0,91
MPAD053	Agente molhante	1
MPAD114	Agente nivelante	1
MPOQ002	Água	13,99
MPAD055	Fotoiniciador	3

Num copo, foram adicionadas as resinas seguidas do agente anti-espuma. Posteriormente acrescentou-se, sob agitação (880 rpm), o agente mateante, molhante e nivelante. Por último, adicionaram-se a água e o fotoiniciador, seguidos de agitação durante quinze minutos.

Com o objetivo de estudar a velocidade da secagem física foi adicionado um catalisador à formulação, HD Aquapur Harter R, uma vez que este catalisador é usado com resinas de poliuretano em revestimentos aquosos. Apesar de se denominar catalisador, este componente participa na reação de polimerização, garantindo que as zonas de substrato onde a irradiação de luz ultravioleta não atinge ou é fraca, concluem a sua cura. Os grupos isocianato da resina presente na formulação do catalisador reagem com os grupos –OH presentes na resina de cura física.

Para determinar o tempo de secagem física e a eficácia do catalisador foram preparadas três formulações de 100 g a partir da formulação I com diferentes concentrações de catalisador e diferentes tempos de repouso conforme a tabela 7. Após a sua preparação, as formulações foram deixadas a repousar durante algum tempo antes da sua aplicação no substrato.

Tabela 7 – Concentração e tempo de repouso para cada amostra

Catalisador	0 %			2,5 %			5 %		
Amostra	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Secagem	30min	60min	90min	30min	60min	90min	30min	60min	90min

3.2.4 Seleção das resinas

A resina é um dos componentes mais importantes na formulação de um verniz, pois confere a dureza, a resistência mecânica e química ao revestimento final. Para selecionar a resina mais adequada foram preparadas três formulações com diferentes concentrações de três resinas, nomeadamente as resinas MPRS024, 8983 e 9005. Apenas se alterou a resina de cura ultravioleta, mantendo-se a resina MPRS068, pois esta atua unicamente na cura física. As resinas 8983, 9005 possuem elevada dureza e cura física e são constituídas por acrilato de uretano aromático. Estas últimas foram pedidas ao fornecedor após a pesquisa em catálogos de resinas que possuísem as características desejadas, como a possibilidade de cura por radiação ultravioleta, serem constituídas por acrilato de uretano aromático e serem de base aquosa.

Foram escolhidas resinas do tipo acrilato de uretano aromático, uma vez que estas possuem excelente dureza e uma boa resistência a riscos. Para além destas vantagens, estas resinas são mais económicas.

Todos os ensaios tiveram como base a formulação I, alterando-se apenas a relação entre as resinas conforme sumariado na tabela 8. As amostras foram preparadas seguindo a metodologia descrita anteriormente.

Tabela 8 - Descrição das diferentes concentrações das resinas nestes ensaios

Amostra	Ensaio 1				Ensaio 2					Ensaio 3				
	1_1	40_40	50_30	60_20	8983_20_60	8983_30_50	8983_40_40	8983_50_30	8983_60_20	9005_20_60	9005_30_60	9005_40_40	9005_50_30	9005_60_20
MPRS024 (%)	20	40	50	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MPRS068 (%)	60	40	30	20	60	50	40	30	20	60	50	40	30	20
8983 (%)	-	-	-	-	20	30	40	50	60	-	-	-	-	-
9005 (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	30	40	50	60

3.2.5 Formulação Final

Após a seleção dos agentes anti-espuma, mateante e a resina de cura ultravioleta e das respetivas concentrações, foi preparada uma formulação final otimizada. Esta formulação, tem uma percentagem de sólidos de 35,9 % e a sua composição está descrita na tabela 9.

Tabela 9 – Composição da formulação final

Referência	Componente	% Mássica
9005	Resina de cura UV	40
MPRS068	Resina de cura física	40
MPAD061	Agente anti-espuma	0,1
MPAD085	Agente mateante	0,91
MPAD053	Agente molhante	1
MPAD114	Agente nivelante	1
MPOQ002	Água	13,99
MPAD055	Fotoiniciador	3

Numa lata de folha-de-flandres de 1 L foi preparada uma amostra de 500 g, seguindo o procedimento descrito anteriormente.

3.3 Aplicação das formulações

O objetivo do verniz desenvolvido nesta dissertação é poder ser usado em parquet ou soalho formado por qualquer tipo de substrato de madeira. As formulações preparadas foram aplicadas em substratos de carvalho e faia, por serem as madeiras mais usados em parquet e soalho.

3.3.1 Formulação I

As formulações com diferentes concentrações de catalisador foram aplicadas em placas de madeira de carvalho 10x10 cm, lixadas com uma lixadeira mecânica que tinha uma lixa de grão #100. A aplicação foi feita com recurso a pincel. Após a aplicação os provetes foram colocados num sala com temperatura controlada a 21 °C e com uma humidade de 40 %.

Após o tempo de secagem definido para cada amostra, verificou-se, através do toque, se a superfície do substrato estava seca e não colava ao toque. Depois da secagem física cada amostra foi colocada sobre a lâmpada de mercúrio onde se deu a sua cura.

Seguidamente, foi aplicada uma segunda demão nas amostras C1, C2 e C3 e encurtado o tempo de secagem, pois o substrato apresentava uma superfície seca em menos tempo. Antes da aplicação desta nova camada, o substrato foi lixado manualmente recorrendo a uma lixa de grão #320.

O tempo de secagem física também foi alterado para as restantes amostras. As amostras C4 a C9 apresentavam um ligeiro odor a amêndoa, após a cura, atribuído ao monómero por reagir, concluindo-se que a reação não foi completa e portanto, as amostras foram submetidas novamente à radiação no forno ultravioleta.

3.3.2 Formulações usadas na seleção de resina

As formulações dos três ensaios foram aplicadas em placas de faia 40x20 cm com uma primeira camada de fundo de poliuretano já aplicado após ter sido lixado com uma lixadeira mecânica

com grão #320. O substrato foi dividido em quatro secções de aproximadamente 5x20 cm, exceto no ensaio 1 em que o substrato foi dividido em quatro secções de 4x20 cm. Em cada secção foi aplicada uma amostra diferente, com recurso a pincel tendo cada camada aproximadamente o mesmo valor de gramagem, entre os 50 e os 60 g/m². Após a aplicação cada substrato foi colocado numa sala com temperatura e humidade controlada.

No ensaio 1, foi aplicada uma segunda demão em cada amostra, com uma gramagem de aproximadamente 70 g/m², desta vez com 5 % de catalisador, voltando a estar trinta minutos numa sala com temperatura de 22,8 °C e 44 % de humidade. Também foi aplicada uma segunda demão aos restantes ensaios, ficando trinta minutos a secar. No caso da segunda demão os substratos, passado meia hora, ainda apresentavam uma superfície molhada, concluindo-se que as amostras devem estar mais tempo a secar quando se aplica uma segunda camada.

Nos ensaios 2 e 3, passados trinta minutos, o substrato não apresentava uma superfície seca, ficando mais tempo até a superfície do substrato estar seca. Isto deve-se ao facto de neste ensaio a sala se encontrar a uma temperatura mais baixa, levando a que o processo de secagem física seja mais demorado. Após este tempo as amostras foram irradiadas com a lâmpada de mercúrio para que ocorresse o processo de cura.

3.3.3 Formulação Final

A formulação final foi aplicada, decorridas algumas horas da sua preparação, numa peça de parquet. Esta aplicação foi feita com auxílio de um rolo, após a peça ter sido sujeita a um processo de lixagem com uma lixa de grão #320. Seguidamente, foi colocada numa sala a uma temperatura de 23,8 °C e uma humidade de 33 %. Após quinze minutos, a superfície da peça estava seca, sendo seguidamente submetida ao processo de cura com radiação ultravioleta.

Seguidamente, foi aplicada uma nova camada de verniz na peça, usando novamente um rolo, sendo a peça previamente lixada com recurso a uma lixadeira mecânica com uma lixa de grão #320. Após a aplicação de uma nova camada, a peça foi colocada numa sala a uma temperatura de 24,4 °C e 32 % de humidade. Passados 15 minutos, observou-se novamente a superfície e como se verificou que esta estava seca, a peça foi sujeita a cura sobre a lâmpada de radiação ultravioleta.

Após a cura, a peça ficou em repouso três dias numa sala com temperatura e humidade controlada, antes de ser sujeita a testes.

3.4 Caracterização das amostras

3.4.1 Gramagem das amostras

Em cada uma das amostras preparadas nos ensaios de seleção da resina e naquelas com a formulação I determinou-se a gramagem da camada resultante da aplicação do verniz. Para isso, o substrato foi pesado antes e depois da aplicação do verniz. A gramagem foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$G = \frac{m}{A} \quad (\text{equação 3})$$

Onde m representa a massa da camada de verniz aplicada em gramas, calculada através da subtração da massa do substrato antes e da massa depois da aplicação e A a área do substrato onde o verniz foi aplicado, em metros quadrados.

3.4.2 Viscosidade

De maneira a caracterizar o comportamento dos diferentes agentes mateantes, mediram-se dois parâmetros: a viscosidade da formulação e o brilho do filme aplicado no substrato.

A viscosidade de cada formulação foi medida utilizando um viscosímetro Brookfield, (figura 18), modelo DV-E, onde um *spindle*, uma haste rígida com um cilindro, é imerso no líquido a ensaiar. Para efetuar a medição, introduziu-se o *spindle* no copo com a formulação com alguma inclinação para evitar a formação de bolhas de ar por baixo do cilindro, e mergulhou-se o *spindle* até à ranhura de referência. O *spindle* exerce um movimento de rotação sobre o seu eixo e está sujeito a velocidades de rotação distintas. O valor da viscosidade é lido no painel do viscosímetro. Para cada amostra foi efetuada uma medição após trinta segundos de ter sido introduzido o *spindle* no copo.

A velocidade de rotação e a seleção do *spindle* adequado são dois parâmetros a ter em conta neste processo, pois devem ser selecionados de maneira a que o valor do torque se encontre entre os 10 e os 90%.

Sendo assim, utilizou-se o *spindle* número 2 com uma velocidade constante de 100 rpm para todas as amostras, exceto para as amostras M5 e M10 onde a velocidade foi de 20 rpm e para a M25 de 12 rpm. A velocidade de rotação destas amostras foi alterada uma vez que com 100 rpm, o valor do torque era superior a 90 %.



Figura 18 - Viscosímetro Brookfield modelo DV-E usado na determinação da viscosidade

3.4.3 Brilho

Com o objetivo de quantificar o brilho das amostras, foi seguido o método de ensaio interno da empresa. Para isso utilizou-se o brilhômetro micro-TRI-gloss (figura 19), sendo que este equipamento faz incidir um feixe de luz sobre a superfície do revestimento a um determinado ângulo fazendo-se de seguida a medição fotoelétrica da luz refletida. Quanto mais luz for refletida, maior o grau de brilho da superfície. Foram efetuadas três medições em cada revestimento a um ângulo de 60 °. Este equipamento fornece a média do brilho em percentagem, assim como o desvio padrão. As medições foram efetuadas após o revestimento ter arrefecido, depois de os vidros terem sido retirados do forno. (55)



Figura 19 - Brilhômetro micro-Tri-gloss utilizado na quantificação do brilho

3.4.4 Teste de abatimento

Para efetuar o ensaio de dureza de penetração foi utilizado um medidor de dureza denominado Buchholz (figura 20) e para medir o comprimento da marca foi utilizado um microscópio digital PCE-MM200. Este teste foi efetuado de acordo com a norma portuguesa 2941:1985 e dá uma indicação da deformação residual do revestimento. (51)

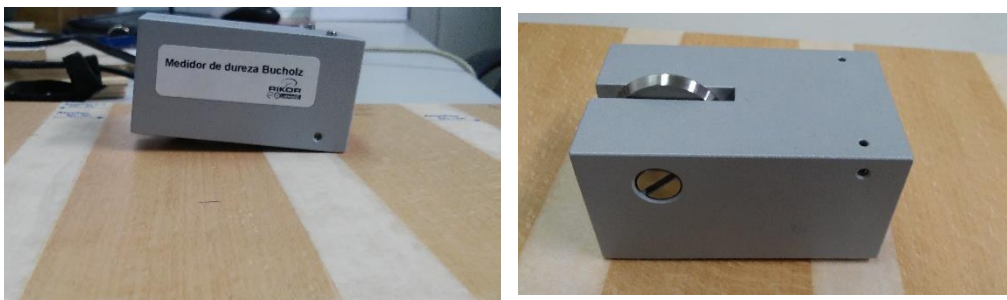


Figura 20 - Teste de abatimento utilizando o equipamento medidor de dureza Buchholz. Na imagem da esquerda está representada a parte inferior que penetra na superfície do revestimento.

Colocou-se o aparelho Buchholz sobre o substrato durante cerca de 30 segundos sem o mover, conforme a figura 20. Terminado este período de tempo retirou-se o aparelho e mediu-se o comprimento da marca deixada na superfície, usando o microscópio digital portátil com uma ampliação de 60x.

O teste foi realizado para os três substratos que continham diferentes concentrações de cada uma das três resinas. No caso do substrato com a resina MPRS024, foram feitas medições para a primeira demão, assim como para a segunda.

De maneira a verificar se o substrato apresentava marcas para períodos mais longos, repetiu-se o teste para intervalos de tempo de oito, catorze e vinte e quatro horas. Através deste ensaio é possível concluir se o parquet ou soalho ficará com marcas resultantes de móveis ou outros objetos que fiquem sobre o substrato durante longos períodos de tempo.

3.4.5 Teste do Corte Cruzado

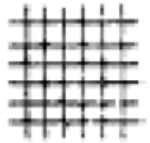
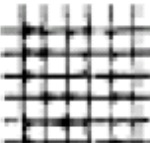
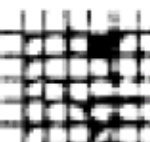
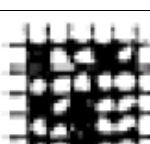
Para quantificar a adesão do revestimento ao substrato de madeira, o método mais comum é o teste de corte cruzado onde se avalia a resistência de um revestimento à separação do substrato. Este teste consiste em efetuar seis cortes utilizando um instrumento cortante de seis lâminas, como ilustrado na figura 21, com espaçamentos de 2 mm.



Figura 21 - Instrumento cortante usado nos testes de corte cruzado

Realiza-se um corte numa direção de aproximadamente 45° em relação ao veio da madeira. Repete-se este procedimento, efetuando outro corte com um ângulo de 90° relativamente ao corte inicial de modo a formar uma malha quadriculada. Estes cortes devem ser formados a uma velocidade constante e todos eles devem chegar à madeira. Após se terem efetuado os cortes, limpa-se suavemente a superfície e aplica-se uma fita adesiva padronizada sobre estes, que é retirada posteriormente num único movimento. Finalmente, analisa-se a fita adesiva assim como os cortes no substrato e compararam-se os resultados com a escala de aderência referida na norma ISO 2409 e presente na tabela 10. (21) (56)

Tabela 10 - Escala de resultados do teste de Corte Cruzado (56)

Resultados do teste de Adesão		
GT0 ISO Class. 0 ASTM Class. 5B	Os bordos dos cortes são completamente lisos: nenhum dos quadrados se separou.	Nenhum
GT1 ISO Class. 1 ASTM Class. 4B	Separação de pequenos descolamentos da camada de intersecção dos cortes. Uma área de corte transversal não consideravelmente superior a 5% é afetada.	
GT2 ISO Class. 2 ASTM Class. 3B	A camada descola-se ao longo dos bordos e/ou nas intersecções dos cortes. Uma área de corte transversal significativamente superior a 5%, mas que não é superior a 15%.	
GT3 ISO Class. 3 ASTM Class. 2B	A camada descola-se ao longo dos bordos dos cortes parcial ou totalmente, em tiras, e/ou descola-se total ou parcialmente sobre as diferentes partes das quadrículas. Uma área de corte transversal significativamente superior a 15%, mas que não é superior a 35%.	
GT4 ISO Class. 4 ASTM Class. 1B	A camada descola-se (em grandes partes) das quadrículas, em separado, parcial ou totalmente. O total da superfície de revestimento que se descola é superior a 35%, mas não superior a 65%.	

3.4.6 Teste com líquidos

Este teste foi efetuado com o objetivo de se observar o comportamento do revestimento quando sujeito a produtos químicos ou outros líquidos como água, sumos ou cafés, que podem cair sobre o parquet. Assim, foram colocados sobre a peça algumas gotas de água, café, sumo, vinho, detergente desengordurante (*Mistolin*), lixívia e detergente de limpeza de chão de madeira, durante dez minutos.

Terminado esse período de tempo, limpavam-se os líquidos e observou-se a superfície, procurando marcas ou alterações no revestimento. Este teste foi novamente repetido, mas durante um período de tempo de uma hora.

Para o revestimento possuir uma excelente resistência a químicos e a outros líquidos, este não deverá apresentar marcas ou alterações na sua superfície.

3.4.7 Cold Check

Sujeitando o revestimento a variações súbitas de temperatura é possível retirar conclusões sobre a sua resistência a estas variações e sobre a sua elasticidade, permitindo antecipar problemas de falta de elasticidade que podem provocar fendas ou esbranquiçamento do filme. O procedimento foi seguido de acordo com o método de ensaio interno da empresa.

Para isso, coloca-se o substrato, após a aplicação e cura do filme, numa estufa, previamente aquecida a cerca de 60 °C, durante uma hora. Findo este período de tempo, o substrato deve ficar a temperatura ambiente, durante cinco a dez minutos, para arrefecer. Seguidamente é colocado numa arca frigorífica a uma temperatura de -20 °C, durante uma hora. Por fim, retira-se o substrato e deixa-se novamente à temperatura ambiente durante cinco a dez minutos. Este processo consiste num ciclo de *cold check*. Deve-se observar a peça no final de cada ciclo e registar as alterações da superfície. Este teste deve ser repetido até serem atingidos vinte ciclos.

4. Resultados Experimentais e Discussão

Este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de uma formulação de verniz de cura por radiação ultravioleta para aplicação em parquet/soalho que apresentasse excelente dureza e resistência química e mecânica e que resultasse num processo rápido de aplicação e cura do revestimento.

Para isso, foram selecionadas matérias-primas com as características desejadas para o sistema em estudo (agente mateante, agente anti-espuma, agente nivelante, agente molhante, resina de cura por radiação ultravioleta, resina de cura física, fotoiniciador). Os agentes mateantes e anti-espuma foram caracterizados através de testes às várias matérias-primas usando sempre a mesma formulação base (Hidrodur Parket). Após selecionar os aditivos que melhor se adequam ao sistema e determinar as quantidades de cada componente, foram preparadas várias formulações que foram aplicadas sobre um substrato de madeira e colocadas numa sala com temperatura e humidade controlada onde se dá a evaporação do solvente (secagem física) e a cura física. Após a secagem, as amostras são sujeitas a cura por radiação ultravioleta. Foram efetuados diversos testes onde se avaliaram características como a aderência, dureza, resistência química, física e mecânica dos vernizes desenvolvidos.

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos nos diferentes testes e medições efetuados às formulações e aos revestimentos em estudo.

4.1. Seleção do agente mateante

Com o objetivo de selecionar o agente mateante mais apropriado, foram preparadas formulações de verniz com diferentes agentes mateantes mas usando a mesma base. Quantificou-se a viscosidade das formulações e o brilho depois da sua aplicação.

Após a preparação das formulações, como descrito na parte experimental, e findo o tempo de repouso, foi medida a viscosidade. A figura 22 apresenta os resultados da medição da viscosidade, para as várias formulações.

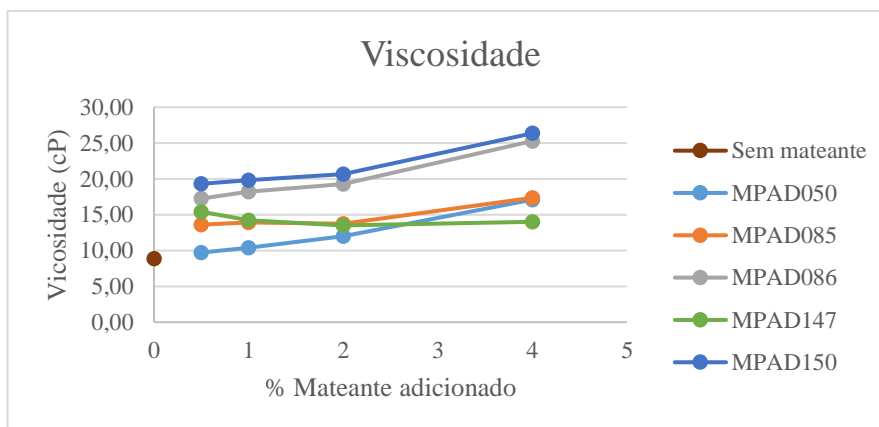


Figura 22 – Valores de viscosidade obtidos para os diferentes agentes mateantes

No gráfico não se incluíram os resultados das formulações com 10 % de agente mateante, pois estas apresentam valores muito elevados de viscosidade tendo sido desprezados (tabela 11).

Tabela 11 - Valores desprezados de viscosidade para cada agente mateante

Agente Mateante	Viscosidade (cP)
MPAD050	166,30
MPAD085	94,30
MPAD086	189,70
MPAD147	30,38
MPAD150	203,10

A formulação M0 é a que apresenta o menor valor de viscosidade devido à ausência de agente mateante na sua formulação. A viscosidade das formulações com agente mateante é diretamente proporcional ao aumento da concentração do aditivo, exceto nas amostras com agente mateante MPAD147, que apresenta uma ligeira diminuição dos valores. Estes valores devem-se à má incorporação do aditivo MPAD147, pois após a adição deste à mistura de M0, observaram-se partículas brancas de agente mateante não dispersas na formulação. Como este não foi bem incorporado na mistura, a viscosidade não sofreu alterações significativas.

A formulação que possui os valores mais elevados de viscosidade é a formulação que contém o aditivo MPAD150, por outro lado, é a formulação que com o aditivo MPAD050 que apresenta valores mais baixos.

Após a aplicação das formulações nos vidros, mediu-se o brilho de cada amostra com o brilhómetro, a um ângulo de 60°. Nas amostras com as formulações com o aditivo MPAD147, após aplicação no substrato de vidro, eram visíveis partículas brancas (figura 23) uma vez que este não foi bem incorporado na mistura, como foi referido anteriormente. A explicação encontrada para a sua não incorporação pode estar relacionada com o facto da sílica presente neste aditivo possui um tratamento superficial com cera que pode influenciar a compatibilidade do aditivo com o sistema aquoso.



Figura 23 - Amostra M20 após aplicação em substrato de vidro e tempo no forno

As percentagens de brilho das amostras preparadas com diferentes quantidades de diversos mateantes disponíveis estão ilustrados no gráfico da figura 24. As amostras com 10 % de agente mateante foram desprezadas, uma vez que possuem valores elevados de viscosidade.

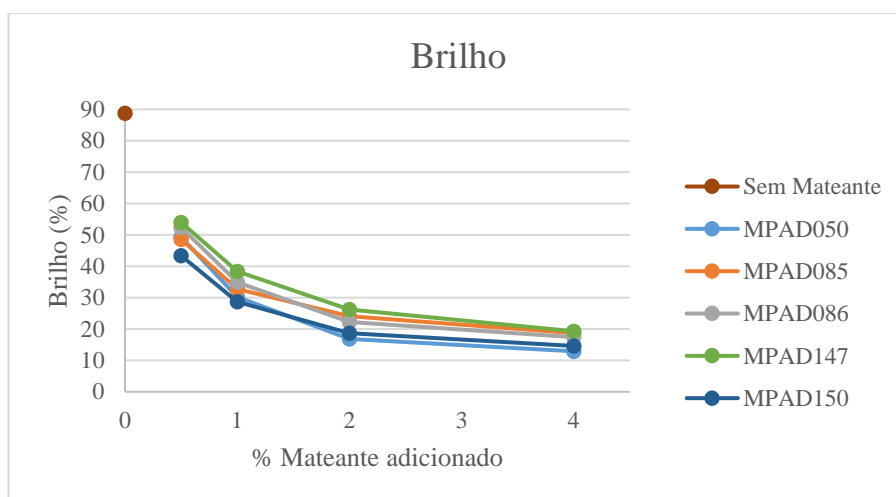


Figura 24 - Percentagens de brilho das amostras com diferentes agentes mateantes e para diferentes concentrações

Como seria de esperar a amostra com a formulação sem mateante, possui a maior percentagem de brilho, aproximadamente 90%. Um agente mateante tem como função a redução do brilho, logo, como seria esperado, as formulações com agentes mateante possuem valores mais baixos. E como se pode observar no gráfico da figura 24, quanto maior a concentração de agente mateante, mais baixo é o valor do brilho.

A amostra com a formulação com o aditivo MPAD147 é a que possui valores de brilho mais elevados, como se esperava devido à fraca incorporação do aditivo. Por este motivo estas amostras foram desprezadas.

Relativamente aos restantes agentes mateantes, as formulações com o agente mateante MPAD050 são as que mais variam com o aumento da percentagem de mateante, apresentando

valores de 49,3 % de brilho na amostra com 0,5 % de mateante e 10,4 % na amostra com 10 % de mateante.

Com base nos resultados da viscosidade das formulações e do brilho dos revestimentos correspondentes, procedeu-se à escolha do agente mateante.

No caso do brilho, este parâmetro pode ser ajustado de acordo com o pedido do cliente, sendo que neste caso, o agente mateante escolhido deve ter um valor intermédio de brilho. O valor de viscosidade não deve ser alto pois pode criar defeitos na superfície após a aplicação do verniz. Por outro lado, também não deve ter baixa viscosidade pois corre o risco de este escorrer e não aderir ao substrato. Sendo assim, a formulação deve possuir um valor intermédio de viscosidade. Foi possível desprezar as formulações com o aditivo MPAD050 uma vez que este é um produto caro e por possuir valores de baixo no brilho, o que para um pavimento, não é comum.

O agente mateante escolhido deve possuir um equilíbrio entre o brilho e a viscosidade, observando os gráficos o agente mateante que cumpre estes requisitos é o MPAD085, sendo este escolhido para o desenvolvimento da formulação final. Este aditivo é economicamente mais competitivo.

4.2. Seleção do agente anti-espuma

As formulações com os diferentes agentes anti-espuma foram deixadas a repousar durante duas horas, numa proveta e depois foi medida a altura da espuma de cada amostra. Os resultados obtidos estão representados na figura 25.

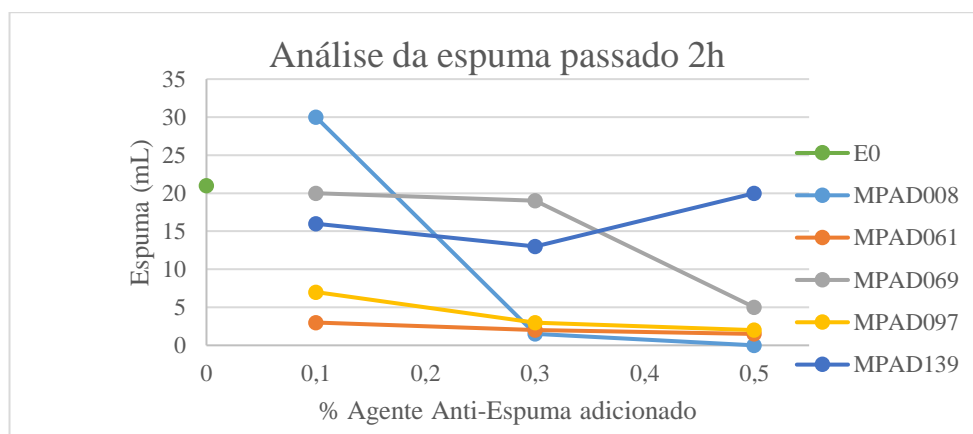


Figura 25 - Evolução da altura da espuma ao longo do tempo para diferentes concentrações de agentes anti-espuma

Numa primeira análise da figura 25, é possível observar que as formulações preparadas com o aditivo MPAD139 apresentam resultados contrários aos apresentados pelas restantes formulações. Este aditivo é indicado para produtos de base solvente e 100 % sólidos, tendo sido testado para

verificar a sua compatibilidade com a água. Enquanto para a maioria das amostras a altura da espuma diminui à medida que se aumenta a concentração do agente anti-espuma, no caso das formulações com o aditivo MPAD139, a que tem a concentração mais elevada de anti-espuma apresenta a maior altura de espuma. Devido a este comportamento, as formulações com o agente anti-espuma MPAD0139 foram desprezadas.

As formulações que apresentaram os valores mais reduzidos de espuma são as que contêm os agentes anti-espuma MPAD061 e MPAD097, pelo contrário as formulações com valores mais elevado são as que contêm MPAD008 e MPAD069, concluindo-se que estas não são tão eficazes na eliminação de espuma neste sistema. Então, foi feito um novo estudo com as formulações com os agentes anti-espuma MPAD061 e MPAD097, uma vez que estes apresentam menores valores de espuma.

De forma a analisar mais detalhadamente o efeito dos aditivos MPAD061 e MPAD097 foram preparados dois novos conjuntos de três amostras para cada aditivo com as mesmas proporções estudadas anteriormente (0,1;0,3 e 0,5 % de agente anti-espuma). As formulações foram colocadas em provetas e efetuou-se a medição da espuma decorridas uma e duas horas, após a agitação. Como exemplo, estão ilustradas na figura 26 as formulações E16 com 0,1 % de aditivo MPAD061 e E19 com 0,1 % de aditivo MPAD097, após uma e duas horas. Os resultados da análise da espuma das formulações encontram-se ilustrados nos gráficos da figura 28.

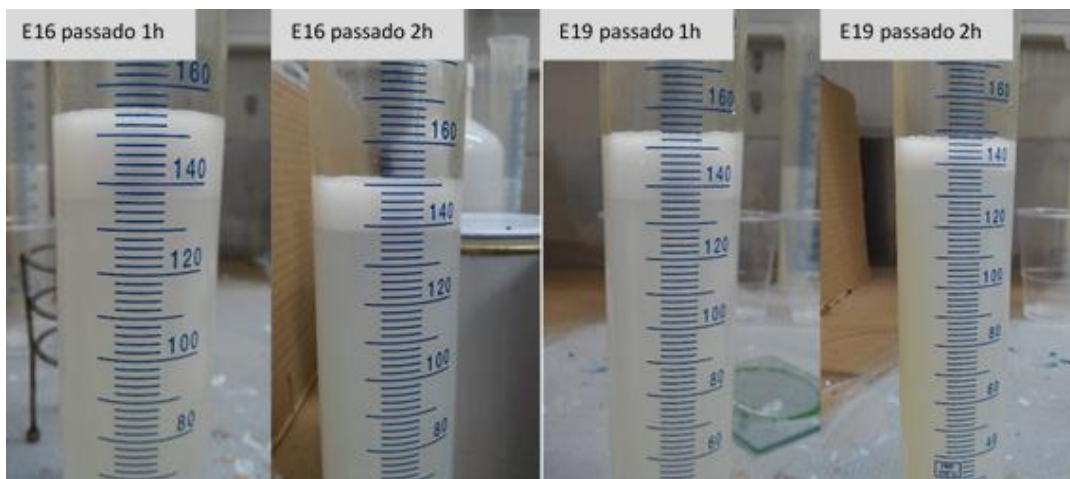


Figura 26 – Altura da espuma das formulações E16 e E19 passadas 1 e 2 horas

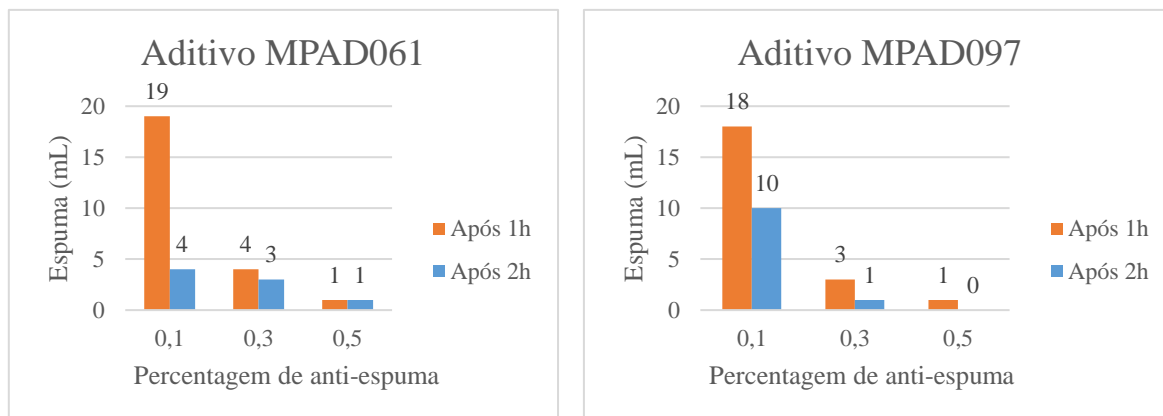


Figura 27 - Evolução da espuma (1 e 2 horas) em formulações com os agentes anti-espuma MPAD061 e MPAD097 com diferentes concentrações.

Uma concentração de 0,5 % não é viável, uma vez que para valores elevados de agente anti-espuma existe a possibilidade de ocorrerem defeitos de superfície, como crateras, após a aplicação do verniz. Nos gráficos da figura 27, por comparação dos dois aditivos, nota-se para uma concentração fixa de 0,1 % de agente anti-espuma, a concentração normalmente recomendada, é o aditivo MPAD061 que mostra melhores resultados, pois a altura de espuma tem uma diminuição maior passadas duas horas. Sendo assim, este aditivo é o escolhido pois é mais eficaz.

4.3. Estudo do efeito do catalisador na cura física do verniz

Para otimizar a velocidade da cura física foi adicionado um catalisador à formulação I e foi observado o tempo de secagem de amostras com e sem este componente. Após a secagem, todos os revestimentos apresentavam uma superfície seca e que não colava ao toque. As amostras com formulações às quais foi adicionado o catalisador demoraram aproximadamente o mesmo tempo a secar que as amostras que não continham qualquer catalisador. Concluindo-se que a presença de catalisador é desprezável no sentido de acelerar a reação. Mas este componente pode ser adicionado à formulação com o objetivo de garantir a cura de zonas de sombra ou onde a irradiação de luz ultravioleta seja fraca.

4.4. Seleção da resina

Com o objetivo de selecionar uma resina apropriada foram efetuadas novas formulações com três resinas diferentes (MPRS024, 9005 e 8983), que após a aplicação em substratos iguais foram submetidas a testes de dureza, resistência à penetração e uma avaliação da aderência entre camadas do substrato. Cada ensaio tinha por base a formulação I com diferentes concentrações da resina correspondente, conforme a tabela 8.

Foram aplicadas duas camadas de verniz em cada substrato. Todas as amostras às quais foi aplicada uma segunda demão, apresentavam marcas após a passagem de um objeto afiado (unha) e as amostras 50_30 e 60_20 apresentavam uma superfície que colava ao toque. Estas últimas possuíam uma maior quantidade de resina MPRS024, que segundo a sua ficha técnica caracteriza-se por deixar a superfície pegajosa, daí as amostras apresentarem uma superfície que colava ao toque.

4.4.1. Teste de abatimento

Após a cura por radiação ultravioleta dos substratos foi realizado o teste de abatimento, com auxílio do aparelho Buchholz. Este teste foi realizado em diferentes secções dos revestimentos.

As primeiras camadas de todos os substratos, foram testadas durante o tempo recomendado de 30 segundos, período após o qual não se verificaram marcas. Seguidamente, foi analisada a segunda camada, onde também não se verificaram marcas. Assim, numa primeira análise concluiu-se que estas camadas apresentam uma boa resistência à penetração, assim como uma boa dureza.

Para ter uma melhor noção de como se comportam os substratos quando submetidos a um tempo maior de abatimento, foram repetidos os testes para oito e catorze horas. Através deste teste é possível extrapolar sobre a resistência do parquet/soalho à movimentação e colocação de móveis, à queda de objetos pesados ou mesmo até à contínua circulação de pessoas.

Seguidamente, observou-se a superfície do revestimento utilizando um microscópio digital e mediu-se o comprimento da marca causada pelo equipamento. Nas figuras 28, 29 e 30 é possível observar as marcas na superfície do substratos e na figura 26 estão representados os comprimentos das marcas.

Resina MPRS024

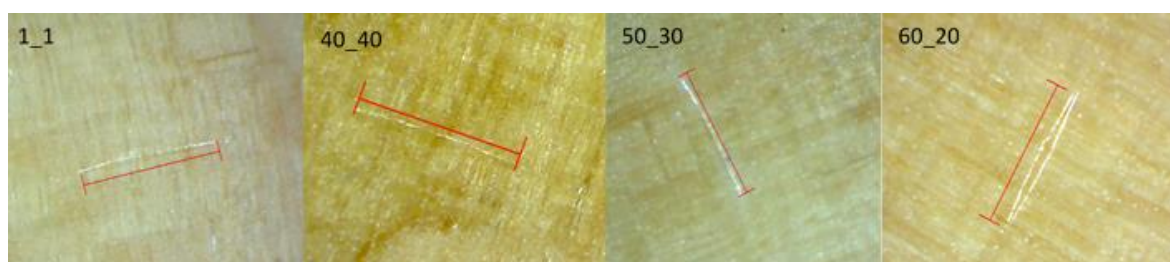


Figura 28 - Marcas observadas passado 8 horas nas amostras com a resina MPRS024

Resina 8983

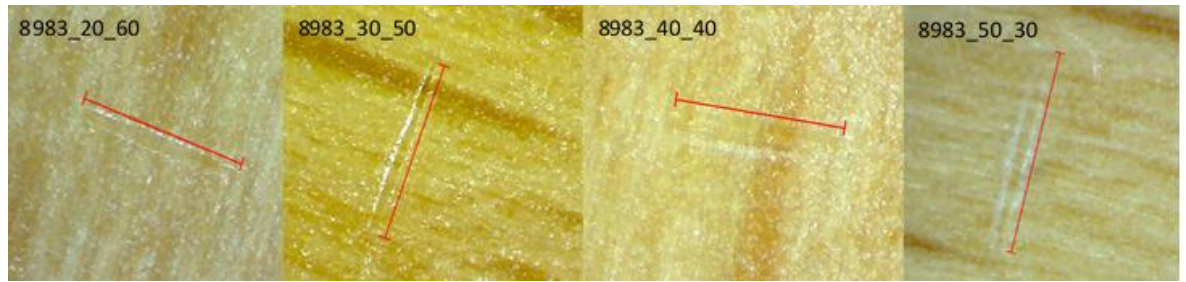


Figura 29- Marcas observadas passado 8 horas com a resina 8983

Resinas 9005

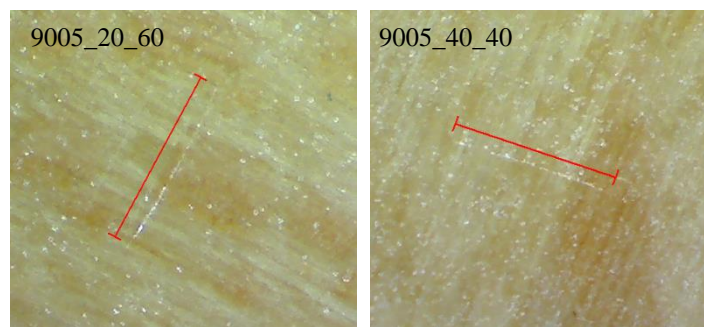


Figura 30 - Marcas observadas passado 8 horas nas amostras preparadas com a resina 9005

No caso das formulações 9005_30_50, 9005_50_30 e 9005_60_20, descritas na tabela 8, não foram observadas marcas na superfície após as oito horas, daí apenas estarem representadas na figura 30 as restantes amostras onde se observavam marcas de penetração.

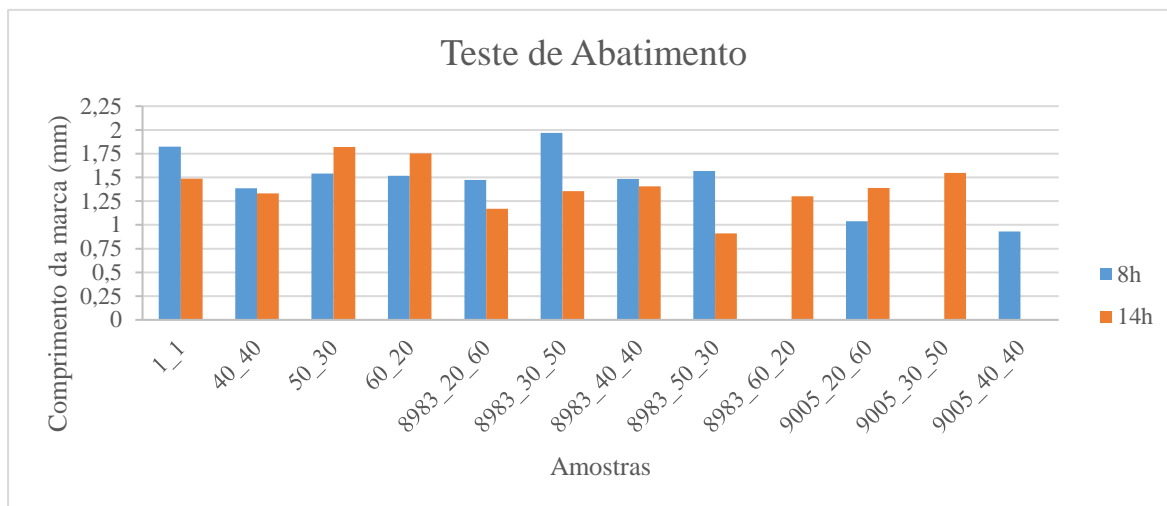


Figura 31 - Comprimento das marcas resultantes do teste de abatimento efetuado a todas as amostras com as diferentes resinas

Observando o gráfico da figura 31, verifica-se que as formulações preparadas com a resina 9005 são as que possuem valores inferiores de comprimento da marca. Também é possível observar que as marcas após catorze horas possuem comprimentos maiores que as marcas após 8h, o que acontece devido à elevada elasticidade da resina.

Quanto menor o comprimento da marca de penetração, maior será a sua resistência à penetração da superfície. Portanto, das três resinas em estudo, a resina 9005 é que possui melhor resistência à penetração assim como uma excelente dureza. As amostras preparadas com as formulações com as resinas MPRS024 e 8983 possuem valores mais elevados, e dentro da mesma gama, entre aproximadamente 1,385 e 1,969 mm.

4.4.2. Teste do Corte cruzado

Os cortes efetuados no substrato foram analisados e comparados com a escala de referência para a respetiva classificação. Estes cortes podem ser observados nas figuras 32, 33 e 34. Para além da superfície também foi analisada a fita-cola. A classificação de cada amostra pode ser observada na figura 35.

Resina MPRS024

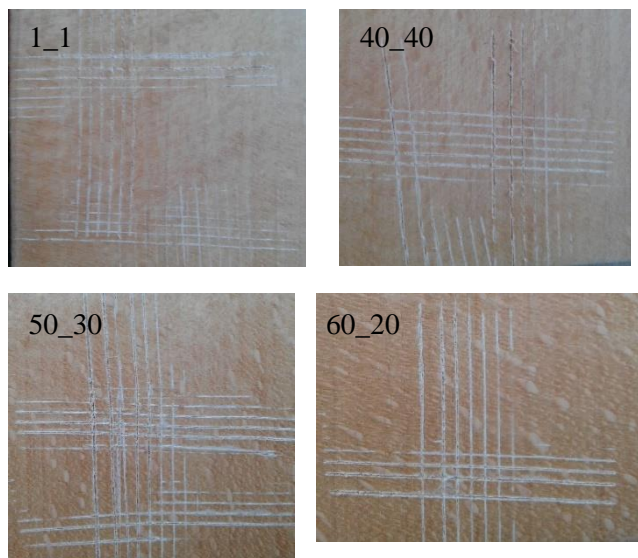


Figura 32 - Resultados obtidos após ter sido efetuado o teste de corte cruzado

Observando a superfície dos revestimentos correspondentes às formulações que continham a resina MPRS024, é possível notar o levantamento das camadas ao longo dos cortes, sendo que nas amostras 50_30 e 60_20 o levantamento é maior, como se pode ver na figura 32. Assim, classificaram-se as amostras 1_1 e 40_40 como um 2 na escala de aderência enquanto as amostras 50_0 e 60_20 foram classificadas como um 3.

Resina 8983

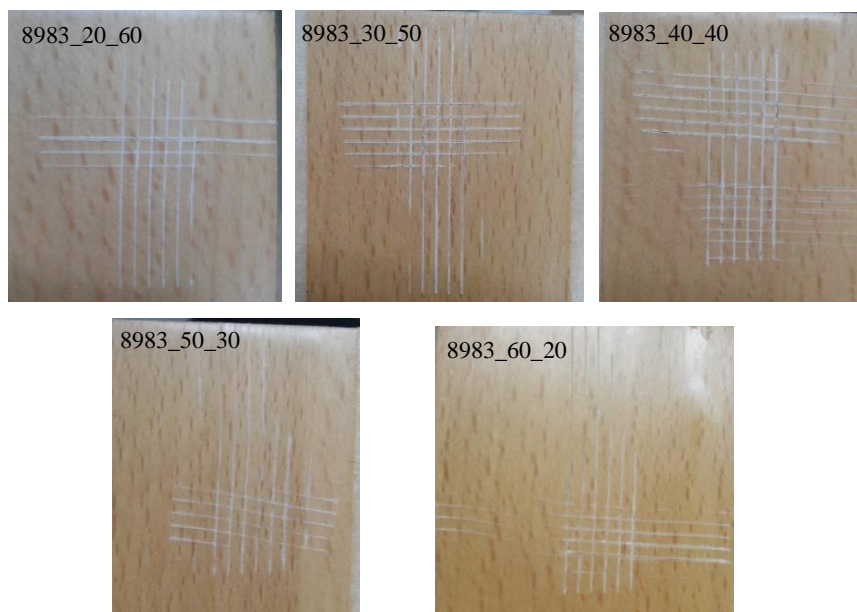


Figura 33 - Resultados obtidos nas amostras que continham a resina 8983

No caso da formulação com a resina 8983 verifica-se que aderência é constante uma vez que não se verificam grandes diferenças nos cortes ao longo do aumento da concentração da resina 8983 sendo todas as amostras classificadas como 1 na escala de aderência. Todas as amostras apresentam um baixo levantamento das camadas.

Resina 9005

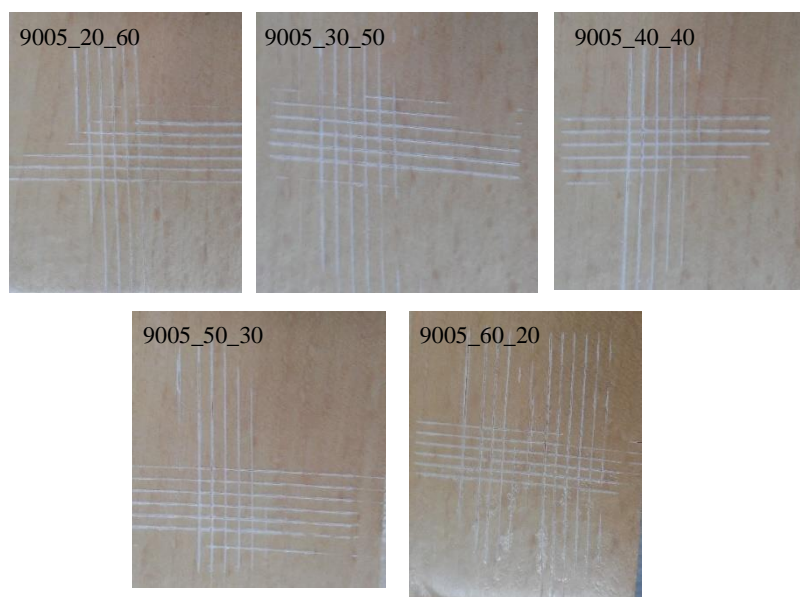


Figura 34 - Resultados obtidos após o teste do corte cruzado nas amostras que continham a resina 9005

Por fim, pode observar-se que as amostras 9005_50_30 e 9005_60_20, após o teste, apresentam pequenas porções de produto na fita-cola, concluindo-se que estas apresentam fraca aderência. Como estas amostras apresentam resultados não satisfatórios foram desprezadas. Nas restantes amostras, não há levantamentos de produto sendo classificadas com um 1 na escala de aderência enquanto as amostras 9005_50_30 e 9005_60_20 foram classificadas como um 4 na mesma escala.

Os resultados obtidos foram sumariados no gráfico da figura 35.

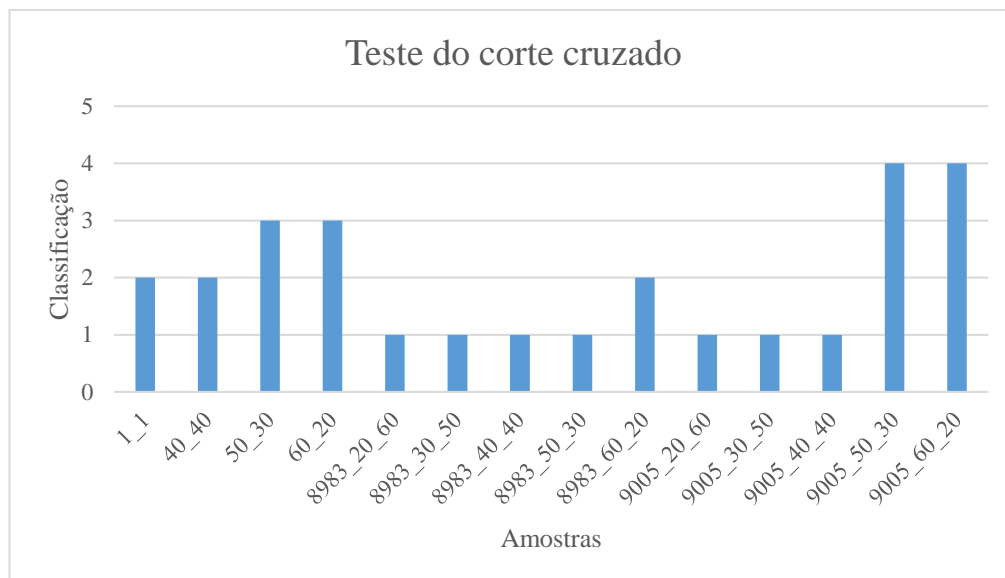


Figura 35 - Resultados obtidos na realização do teste de corte cruzado nos três revestimentos que continham as amostras com diferentes concentrações de resinas

As amostras 9005_50_30, 9005_60_20, 50_30 e 60_20 possuem o valor mais elevado da escala, o que significa que a aderência entre camadas e o substrato é reduzida, logo estas amostras foram excluídas. As amostras classificadas como 1 são aquelas onde não se observam levantamentos das camadas, concluindo-se que possuem a melhor aderência entre as camadas de revestimento e o substrato. Nas formulações com a resina 9005 nota-se também que à medida que a concentração da resina MPRS068 diminui e a concentração da resina de cura por radiação ultravioleta aumenta, há uma diminuição da aderência. Logo, é possível concluir que a resina MPRS068 confere aderência e por isso a sua concentração não deve baixar dos 30% da formulação final.

Combinando os resultados do teste de abatimento e do teste de corte cruzado é possível tirar conclusões sobre a resina que reúne as melhores características. Tendo em conta as conclusões já apresentadas, a formulação final a ser preparada deve conter 40% da resina 9005 e 40% da resina MPRS068.

4.5 Preparação e caracterização da formulação final

Após a seleção os vários componentes (agente anti-espuma, agente mateante e resina de cura por radiação ultravioleta), foi preparada uma formulação final que foi aplicada sobre uma peça de parquet com um fundo previamente aplicado. De maneira a caracterizar o comportamento do revestimento, a peça foi submetida ao teste de corte cruzado, para avaliar a aderência entre camadas e substrato, testes com líquidos e químicos, para avaliar a resistência a estes e o teste de *cold check*, que avalia o comportamento do revestimento quando este é sujeito a diferenças súbitas de temperatura.

4.5.1 Teste de Corte Cruzado

Este teste foi realizado três dias após a aplicação do verniz sobre a peça. Observando-se a superfície do substrato constata-se que existem pequenos deslocamentos das camadas do verniz e analisando a fita-cola nota-se que uma grande parte da camada do verniz ficou agarrada à fita. Esta baixa aderência pode resultar de uma fraca ligação entre as camadas de verniz e o fundo que o parquet já tinha aplicado. Os cortes podem ser observados na figura 36.



Figura 36 - Resultados obtidos após o teste de corte cruzado na amostra com a formulação final

4.5.2 Teste com líquidos

Sobre a superfície do substrato, foram colocados durante dez minutos, líquidos que podem estar em contacto com o parquet ou soalho ou que possam cair sobre este, como: água, sumo, café, vinho e alguns detergentes como: lixívia, detergente desengordurante e detergente para o chão de madeira (figura 37).

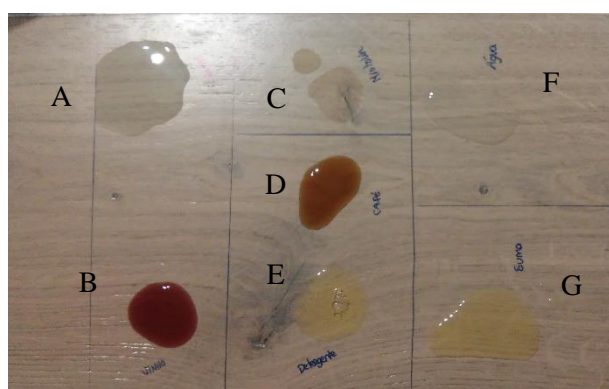


Figura 37 - Disposição dos líquidos na peça: A- lixívia; B- vinho; C- detergente desengordurante; D- café; E- detergente; F-água e G- sumo

Findo este período de tempo, limpou-se a superfície e notou-se que nenhum dos líquidos tinha deixado uma marca na superfície. Seguidamente, repetiu-se o teste durante um período de tempo

maior, aproximadamente uma hora. Após este tempo, voltou-se a limpar a superfície de todos os líquidos e detergentes e observou-se a superfície. Notou-se também que esta não possuía marcas da presença dos líquidos e detergentes.

O objetivo deste teste era verificar a resistência do revestimento à presença de líquidos e de produtos de limpeza. A superfície não apresentava alterações nem marcas e portanto é possível concluir que o revestimento possui uma excelente resistência a líquidos e quando este é sujeito à ação de produtos químicos não apresenta alterações permanentes no seu aspeto.

4.5.3 Cold Check

Para observar o comportamento do revestimento quando sujeito a variações súbitas de temperatura, foi realizado o teste de *cold check*, seguindo o método de ensaio interno da empresa. Neste teste, colocou-se o substrato com o revestimento num forno, previamente aquecido a 60°C, durante uma hora. Após este período de tempo, a peça fica cinco minutos a temperatura ambiente e seguidamente é colocada durante uma hora numa arca a -20°C. Este procedimento corresponde a um ciclo.

A peça foi submetida a vinte ciclos, como recomendado no método de ensaio. No final de cada ciclo observou-se a superfície do substrato, procurando fendas ou alterações no revestimento. A peça manteve-se inalterada durante todos os ciclos exceto no último (ciclo vinte), em que se observaram duas fendas na superfície.

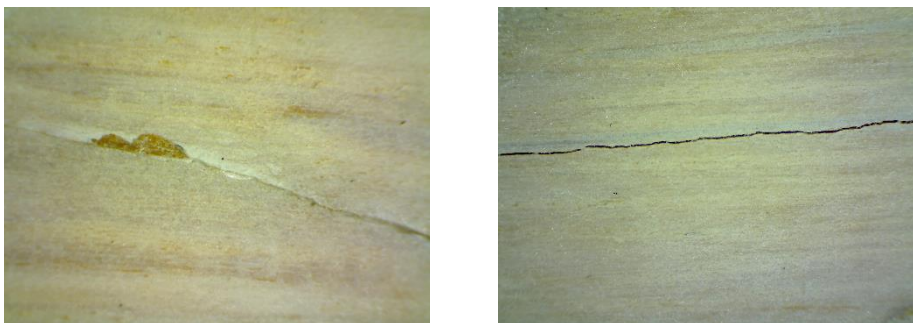


Figura 38 - Fendas encontradas na peça após o ciclo vinte do teste do *cold check*

Estas fendas (figura 38) foram observadas ao microscópio digital para determinar qual das camadas de revestimento (fundo ou formulação final) estalou. Através das imagens fornecidas pelo microscópio conclui-se que foi o revestimento que a peça já tinha (fundo) que estalou uma vez que é possível observar a madeira na fenda. Sendo assim, conclui-se que o revestimento da formulação final apresente uma boa resistência a alterações súbitas de temperatura.

Esta formulação final foi formulada com o objetivo de ser aplicada em manutenção *in situ* de parquet ou soalhos. Deve ser aplicada com recurso a rolo ou pincel e recomendam-se duas camadas

de revestimento com lixagem entre a aplicação destas. Após aplicação possui um tempo de secagem física de quinze minutos onde se dá a evaporação do solvente e a cura física. Terminado este período de tempo a superfície do substrato deve estar seca e não pegajosa ao toque. Por fim, dá-se a cura por radiação ultravioleta onde a peça de parquet é irradiada com uma luz ultravioleta que dá início à polimerização. Terminado este processo deve ser possível movimentações de pessoas e objetos sem provocar defeitos na superfície. O revestimento resultante deste verniz apresenta excelente dureza, resistência aos líquidos e ao risco, assim como uma boa resistência a alterações súbitas de temperatura. É aconselhado que se use um catalisador, não com o objetivo de acelerar a reação, mas para garantir a cura de zonas de sombra ou zonas onde a irradiação de luz ultravioleta seja fraca.

5. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um verniz de base aquosa com excelente dureza e resistência química e física. Foi criado um verniz que possuiu cura dual, uma cura dividida em duas etapas: a primeira onde se dá a cura física iniciada por uma resina e a segunda, uma cura por radiação ultravioleta, iniciada por fotoiniciadores ativados por radiação ultravioleta irradiada sobre o revestimento. Para além de cura dual, o verniz tem que ser de base aquosa e possuir um tempo de aplicação e cura reduzido.

Com estes objetivos em mente, foram selecionadas matérias-primas (agentes anti-espuma, agentes molhantes, agentes mateantes, agentes nivelantes, fotoiniciadores e resinas) mais adequadas ao sistema. Os agentes mateantes e anti-espuma foram caracterizados e testados utilizando uma base comum (Hidrodur Parket), tendo sido selecionado o aditivo que mais eficaz e mais compatível com o sistema. A eficácia dos agentes mateante foi verificada fazendo medições ao brilho do revestimento e à viscosidade da formulação. No caso do agente anti-espuma, foi medida a espuma após a preparação da formulação.

Através da seleção do agente mateante, é possível notar uma relação entre a concentração de agente mateante e a viscosidade. A viscosidade aumenta com a percentagem de agente mateante adicionado à formulação., nomeadamente, a viscosidade de uma formulação deve apresentar um valor intermédio pois é o ideal para que não sejam provocados defeitos na superfície por apresentar uma viscosidade elevada, mas também para evitar que o verniz escorra e não adira ao substrato devido a um baixa viscosidade.

Após a escolha das matérias-primas adequadas ao sistema foram desenvolvidas várias formulações com os componentes selecionados. Por fim, estas formulações foram aplicadas em substratos de madeira, sendo os revestimentos resultantes sujeitos a testes de dureza, aderência, resistência à penetração, resistência ao risco e ao brilho.

Após a seleção do agente mateante e agente anti-espuma, foi preparada uma formulação onde foi testada a eficácia de um catalisador, HD Aquapur Harter R. Para além de atuar na velocidade de reação, o catalisador possui uma resina na sua formulação que garante a cura de superfícies em zonas de sombra ou onde a irradiação de luz ultravioleta seja fraca. Este foi adicionado à formulação em diferentes concentrações com o objetivo de estudar a velocidade da secagem física. Comparando os resultados do tempo de secagem das formulações com catalisador com as formulações sem catalisador, verificou-se que este componente não altera o tempo de secagem. Por isso, para aumentar a velocidade de reação não é necessário ter que adicionar um catalisador à formulação, mas por outro lado recomenda-se adicionar este componente para garantir a cura.

Aquando da seleção das resinas, foi possível concluir que a resina de cura física deve estar presente na formulação numa percentagem de pelo menos 30%, pois através dos resultados do teste

de corte cruzado foi possível observar que a aderência diminuía com a diminuição da concentração desta resina.

Depois destes resultados foi preparada uma formulação final e que foi aplicada numa peça de parquet. Esta peça apresentava um tempo de secagem física de quinze minutos, cumprindo o objetivo de o verniz apresentar um tempo de secagem reduzido. Propriedades como a aderência, resistência à penetração, resistência a líquidos e a diferenças súbitas de temperatura também foram testadas.

A formulação final do verniz possui uma aderência razoável, excelente resistência a líquidos e boa resistência a súbitas diferenças de temperatura. Para melhorar a aderência, recomenda-se uma melhor lixagem da peça, de maneira a criar uma maior rugosidade e consequentemente melhor aderência.

No futuro, recomenda-se testar aplicação do verniz e a sua cura *in situ* num parquet ou soalho já instalado, assim como testar o *pot life* da formulação.

6. Referências

1. N. Nimz, Horst, et al. Wood. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim : Wiley - VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2005, p. 2.
2. Cruz, Alexandre Miguel Veríssimo da. *Revestimento de pisos em madeira para interiores*. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. 2015. Dissertação para a obtenção do grau de mestre.
3. Botelho Júnior, Jerónimo Araújo. *Avaliação não destrutiva da capacidade resistente de estruturas de madeira de edifícios antigos*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2006. Tese de Mestrado.
4. Sousa, Pedro Castro de. *Soalhos compósitos industrializados em madeira*. Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2011. Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau de mestre em engenharia civil.
5. Glass, Samuel V. e Zelinka, Samuel L. Moisture Relations and Physical Properties. [autor do livro] Forest Service, Forest Products Laboratory Departamento fo Agriculture. *Wood Handbook - Wood as an Engeneering Material*. 2010.
6. Wiedenhoef, Alex. Structure and Function of Wood. *Wood handbook: Wood as an Engineering Material*. Madison, Wisconsin : Forest Products Laboratory, 2010.
7. Wood. [ed.] Watcher. *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Tecnology*. s.l. : John Wiley & Sons, Vol. 25.
8. V. Evtyugin, Dmitry. Química dos Materiais Agroflorestais. s.l. : Universidade de Aveiro, 2013-2014.
9. Plantar Portugal. Anéis das Árvores. *Plantar Portugal*. [Online] [Citação: 17 de Dezembro de 2015.] <http://www.plantarportugal.org/index.php/silvicultura/324-aneis-das-arvores.html>.
10. Margarido, Marta, et al. Caracterização da variação da espessura dos aneis de crescimento em pinheiro bravo.
11. Pavimentos interiores, madeira maciça. *Jular Madeiras*. [Online] [Citação: 4 de Abril de 2016.] <http://www.jular.pt/produtos/pavimentos-interiores/madeira-macica>.
12. European Federation of the Parquet Industry (FEP). *The Parquet Industry*. 2014.
13. A. Barbosa. Pavimento Maciço de interiores - Soalho.
14. Lopes, Juliana Rêgo. *Avaliação do desempenho de soalhos compósitos industrializados*. Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2009. Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau de mestre em Engenharia Civil.
15. Martins, Albano Joaquim Gomes. *Estudo da durabilidade dos revestimentos de piso*. Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Faculdade do Porto. 2012. Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau de mestre em engenharia civil.
16. O que é um pavimento laminado? *Quick Step*. [Online] 10 de Dezembro de 2012. [Citação: 7 de Abril de 2016.] <http://www.quick-step.com.pt/pt-pt/artigos/O-que-e-um-pavimento-laminado>.

17. Pavimentos de Interior - Soalho. *Madeicentro - Estância e Serração de Madeiras Exóticas, Lda*. [Online] [Citação: 1 de Abril de 2016.] http://www.madeicentro.pt/portal/alias__Madeicentro/lang__pt-PT/tabID__151/FirstChild__-1/DesktopDefault.aspx?alias=Madeicentro&lang=pt-PT&tabID=151&FirstChild=-1.
18. Gonçalves Marques, Marco Aurélio. *Sistemas aquosos transparentes em madeiras exóticas - caracterização, problemas e soluções*. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2009. Dissertação de Mestrado.
19. Rocha e Sousa, Fátima Regina. *Estudo do Envernizamento de Madeira Exóticas com Vernizes aquosos*. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2008. p. 133, Tese de Mestrado.
20. Faria, João e Sousa, Hélio. *Técnicas de acabamento: Madeira e mobiliário*. s.l. : Grupo Lusoverniz, 2010.
21. Stoye, Dieter, et al. *Paints and Coatings. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
22. Direção Geral da Qualidade (DGQ). *Norma Portuguesa 41: Tintas e vernizes - Terminologia e Definições*. Lisboa : Editorial Império Lda, Julho de 1982.
23. Associação Portuguesa de Tintas. *Métodos de Aplicação. Associação Portuguesa de Tintas*. [Online] [Citação: 15 de Março de 2016.] <http://www.ap tintas.pt/metodosAplicacao.aspx>.
24. Dyrup. *Glossário. Tintas Dyrup*. [Online] [Citação: 6 de Abril de 2016.] <http://www.dyrup.pt/glossario.aspx>.
25. Properties of wood coatings - Testing and Characterization. [autor do livro] Franco Bulian e Jon A. Graystone. *Industrial Wood Coatings*. s.l. : Elsevier B.V., 2009.
26. Applied Coatings (Dry Films). [autor do livro] Jon A. Graystone e Franco Bulian. *Industrial Wood Coatings*. s.l. : Elsevier B.V., 2009.
27. Onusseit, Hermann, et al. *Adhesives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
28. Associação Portuguesa de Tintas. *Esquema de Pintura. Associação Portuguesa de Tintas*. [Online] [Citação: 5 de Abril de 2016.] <http://www.ap tintas.pt/esquemaPintura.aspx>.
29. Envernizar madeiras. *Tintas e Pintura: ajudar a pintar*. [Online] [Citação: 12 de Abril de 2016.] <http://www.tintasepintura.pt/envernizamento-de-madeiras/>.
30. Bortak, Tom N. *Guide to Protective Coatings: Inspection and Maintenance*. Bureau of Reclamation, Technical Service Center, United States Department of the Interior. 2002.
31. *Definitions of terms relating to reactions of Polymers and to functional Polymeric Materials (IUPAC Recommendations 2003)*. Horie, K, et al. 2004, Pure Appl. Chem., Vol. 76, pp. 889-906.
32. *Thermal and photochemical curing of isocyanate and acrylate functionalized oligomers*. Studer, K., et al. 2005, European Polymer Journal, Vol. 41.

33. Raw materials for wood coatings - Film formers (binders, resins and polymers). [autor do livro] Franco Bulian e Jon A. Graystone. *Industrial Wood Coatings*. s.l. : Elsevier B.V., 2009.
34. Schwalm. *UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications*. s.l. : Elsevier Science, 2006.
35. Gabaldón, Juan Antonio. *Propriedades Generales de los Barnices*.
36. Tintas e Pinturas: Ajudar a pintar. [Online] [Citação: 13 de Outubro de 2015.] <http://www.tintasepintura.pt/cov/>.
37. Arceneaux, Jo Ann. Mitigation of oxygen inhibition in UV LED, UVA and low intensity UV cure. 2014.
38. *UV & EB Chemistry and Technology*. Willard, Kurt e Arceneaux, Jo Ann. s.l. : RadTech, Radtech Printer's Guide.
39. Hamielec, Archie E. e Tobita, Hidetaka. Polymerization Processes. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
40. Inspecção-Geral do Ambiente e do Ordenamento do Território. *Temática das tintas e vernizes*. 2004.
41. Maria Marques, Francisco Pedro Ferreira. *Tecnologias de aplicação de pinturas e patologias em paredes de alvenaria e elementos de betão*. Instituto Superior Técnico. Lisboa : s.n., 2013. Dissertação para obtenção do grau de mestre em Engenharia Civil.
42. International Organization for Standardization. ISO 4618:2014: Paints and varnishes - Terms and definitions. 2ª 15 de Outubro de 2014. p. 125.
43. Gurit. *Guide to Composites-Delivering the future of composite Solutions*.
44. Department of Chemistry, University of York. Polyurethanes. *The essential chemical industry online*. [Online] 2013. [Citação: 18 de Maio de 2016.] <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyesters.html>.
45. Jin, Fan-Long, Li, Xiang e Park, Soo-Jin. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015, Vol. 29.
46. Silva, Henrique Pereira da. *Comportamento mecânico de compósitos de fibra de vidro/epoxy nano-reforçados*. Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra. 2014. Tese de Doutoramento.
47. Kumar, Virendra, et al. Radiation Synthesis of Materials and Compounds. [ed.] Boris Ildusovich Kharisov, Oxana Vasilievna Kharissova e Ubaldo Ortiz Mendez. s.l. : CRC Press, 2003, p. 583.
48. Nitrocellulose. *Wikiwand*. [Online] [Citação: 20 de Abril de 2016.] www.wikiwand.com/en/Nitrocellulose.
49. Stoye, Dieter e Freitaf, Werner, [ed.]. *Paints, Coatings and Solvents*. Germany : Wiley - VCH, 1998.

50. Photoinitiators and Photosensitizers in UV Curing. [autor do livro] Patrick Glockner, et al. *Radiation Curing: Coatings and Printing Inks*. Hannover, Germany : Vincentz Network GmbH & Co. KG, 2008.
51. Silva Nunes, Cátia Sofia da. *Obtenção de tintas e vernizes com vista à promoção da sustentabilidade ambiental e sua possível certificação*. Instituto Politécnico de Viseu. 2014. Tese de Mestrado.
52. US Coatings. Water-based coatings vs. solvent-based coatings. *US Coatings Blog*. [Online] [Citação: 4 de Janeiro de 2016.] <http://www.uscoatings.com/blog/water-based-coating-vs-solvent-based-coating/>.
53. *2011 Additives Handbook*. Koleske, Joseph V., Springate, Robert e Brezinski, Darlene. Junho de 2011, Paint and Coatings Industry Magazine.
54. V. Koleske, Joseph. Radiation-Cured Coatings. [ed.] A. Tracton e Arthur. *Coatings Materials and Surface Coatings*. Boca Raton : CRC Press; Taylor & Francis Group LLC, 2007, 52, p. 52.
55. Grupo Lusoerniz. Determinação de Brilho. *Método de ensaio*. 2010.
56. —. Determinação da aderência por corte (Cross Cut). *Método de Ensaio*. 2010.
57. Air Products. Dynol 604 Surfactant; Nonionic organic superwetter. [Ficha Técnica].
58. PPG Silica Products. *Silicas for Coatings*. 2011.
59. Produtos. *Evanik Industries*. [Online] [Citação: 27 de Novembro de 2015.] <http://www.acematt.com/product/acematt/pt/products/Pages/default.aspx>.
60. Davison, Gerry. *Additives in Water-borne Coatings*. 290.
61. PQ Corporation. Safety Data Sheet: Gasil UV70C. Março de 2015.
62. Munzing: Creating Additive Value. Wax additives. Março de 2015.
63. Munzing: Creating Additive Value. Wax dispersions: The Liquid Solution. 2011.
64. Ciba Specialty Chemicals. Photoinitiators for UV Curing: Key Products Selection Guide. Outubro de 2013.
65. Basf. High lights! : Radiation curing with resins and photoinitiators for industrial coatings and graphic arts: Laromer® , Irgacure®, Lucirin®, Darocur® .
66. Urethane Polymers. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th. s.l. : John Wiley & Sons Inc, Vol. 24.
67. Dholakiya, Bharat. Unsaturated Polyester Resins for Specialty Applications. *Polyester*. s.l. : InTech, 2010.

7. Anexos

7.1. Tabelas de características das matérias-primas

Um dos primeiros passos foi reunir toda a informação descrita nas fichas técnicas sobre as matérias-primas utilizadas na formulação de um verniz por cura por radiação ultravioleta. Estas características estão reunidas nas tabelas seguintes.

Agentes Anti-espuma

Tabela 12 - Características dos agentes anti-espuma

Referência	Características
MPAD008	<ul style="list-style-type: none"> – Emulsão de parafinas base óleo mineral e componentes hidrofóbicos; – Contém silicone; – Adicionar 0,1 a 0,5% da formulação final.
MPAD054	<ul style="list-style-type: none"> – Facilmente emulsionável com a água; – Constituído por derivados de sílica, óleo mineral e ésteres; – Adicionar 0,1 a 0,3% da formulação final.
MPAD061	<ul style="list-style-type: none"> – Mistura de sólidos hidrofóbicos e polissiloxanos destruidores de espuma; – Adicionar 0,1 a 1% da formulação final; – Excelente para madeiras; Anti-espuma padrão para sistemas aquosos.
MPAD069	<ul style="list-style-type: none"> – Constituído por derivados de sílica, óleo mineral e ésteres; – Emulsionável com água; – Adicionar 0,1 a 0,3%.
MPAD097	<ul style="list-style-type: none"> – Co-polímero de poliéster e siloxanos; – Insolúvel em água/etanol; – Indicado para formulações aquosas e sistemas de cura por radiação; – Adicionar 0,1 a 1,5%.
MPAD104	<ul style="list-style-type: none"> – Solução de Polissiloxanos destruidores de espuma; – Indicado para sistemas de cura UV e base aquosa; – Adicionar 0,1 a 0,7% da formulação final.
MPAD139	<ul style="list-style-type: none"> – Indicado para revestimentos de poliéster insaturado/acrilatos curados com UV; – Solúvel em tolueno, poliuretano aromático e xileno; – Sem silicone; – Adicionar 0,5 a 2% da formulação final.

Agente Molhante

Tabela 13 - Características do agente molhante

Referência	Características
MPAD053	<ul style="list-style-type: none"> – Ideal para sistemas de base aquosa e sistemas UV (57); – Adicionar 0,1 a 1% da formulação total (57)

Agente Nivelante

Tabela 14 - Características de todos os agentes nivelantes

Referência	Características
MPAD103	<ul style="list-style-type: none"> – Constituído por poliacrilatos; – Recomendado para sistemas UV e base aquosa; – Adicionar 0,1 a 1,5% da formulação final; – Atua como agente anti-crateras; – Usado em tintas de impressão.
MPAD114	<ul style="list-style-type: none"> – Recomendado para sistemas de base aquosa e sistema de cura UV;

	– Recomendado para revestimentos em madeira. (58)
--	---

Agente Mateante

Tabela 15 - Características dos agentes mateante

Referência	Características
MPAD050	<ul style="list-style-type: none"> – Constituído por sílicas. – Especialmente para revestimentos sem pigmento e para formulações de poliuretano. – Para sistemas de base aquosa e sistemas de cura UV. (59)
MPAD059	<ul style="list-style-type: none"> – Constituído por sílicas; – Usado em sistemas de base solvente ou aquosa e em sistemas de cura UV; (59) – Madeira. (60)
MPAD081	<ul style="list-style-type: none"> – Constituído por sílica gel tratada organicamente; – Para formulações de 100% para revestimentos com cura UV, para madeiras, plástico e para a indústria gráfica; – Insolúvel em água. (61)
MPAD085	Não possui ficha técnica
MPAD086	Não possui ficha técnica
MPAD115	<ul style="list-style-type: none"> – Usado para sistemas de base aquosa e solvente; – Pode ser criado um mateante para sistemas de base aquosa e cura UV adicionando SiO₂; – Adicionar 1 a 7% da formulação final.
MPAD123	<ul style="list-style-type: none"> – Para sistemas de base aquosa; – Adicionar 2 a 10% da formulação final; – Para revestimentos de madeira; (62) – Não recomendado para parquet. (63)
MPAD132	<ul style="list-style-type: none"> – Para revestimentos de cura UV sem solvente; – Adicionar aproximadamente 10%.
MPAD138	– Para sistemas de base aquosa.
MPAD150	– Insolúvel em água.

Fotoiniciador

Tabela 16 - Características do fotoiniciador

Referência	Características
MPAD057	<ul style="list-style-type: none"> – Para revestimentos de cura UV para usos no exterior, para chão; – Baixo amarelecimento; – Para revestimentos com resinas de poliésteres insaturados ou que contenham grupos de éster acrílicos; – 0,5 a 3%.
MPAD071	<ul style="list-style-type: none"> – Recomendado para formulações que requerem uma cura rápida ao ar; – Compatibilidade com formulações de acrilatos; – Para revestimentos pigmentados.
MPAD072	<ul style="list-style-type: none"> – Pode ser usado em formulações de cura UV para madeira, metal, plástico e fibras óticas; – Para a polimerização de resinas insaturadas; – Picos de absorção UV/VIS em metanol: 295 e 370nm. (64)
MPAD084	<ul style="list-style-type: none"> – Para polimerização de acrilatos em combinação com mono ou multifuncionais monómeros vinílicos; – Para papel, madeira e materiais plásticos; – Baixo amarelecimento; – Para revestimentos sem pigmentos estabilizados por UV; (64)

	– Picos de absorção UV/VIS em metanol: 246, 280 e 333nm. (64)
MPAD096	<ul style="list-style-type: none"> – Utilizado em pré-polímeros insaturados de acrilatos em combinação com monómeros vinílicos; – Muito adequado para revestimentos transparentes em madeira e revestimentos de base aquosa; médio para revestimentos transparentes para UV; (65) – Não provoca amarelecimento. (65)
MPAD100	<ul style="list-style-type: none"> – Polimerização de resinas insaturadas após exposição a radiação; – Especialmente adequadas para dispersões pigmentadas de poliuretanos de base aquosa; – Para formulações sem pigmentos com cura UV para madeira; – Baixo amarelecimento; – Muito adequado para revestimentos transparentes em madeira e revestimentos de base aquosa; médio para revestimentos transparentes para UV. (65)

Resinas

Base de dados da Rikor							
MPRS024	Base Aquosa	Acrilato de uretano Alifático	Cura por radiação UV; Aplicação por pistola, cortina ou rolo; Baixo amarelecimento; excelente adesão em madeira; elevada flexibilidade e dureza; Solúvel em água				
MPRS029	Dispersão Aquosa	Dispersão aquosa de poliacrilato-Poliuretano	Para parquet; Teor de sólidos 37-39%; Solúvel em água; Cura Física				
MPRS031	Sem solvente	Acrilato de Uretano Aromático insaturado	Cura por radiação UV; Aplicação por pistola, cortina ou rolo; Provoca amarelecimento; adicionar fotoiniciador até 5%; Especialmente para parquet e cortiça; Elevada resistência ao risco*; Insolúvel em água				
Catálogos			Dureza	Elasticidade	Reatividade	Resistência Química	
Laromer UA 19T	Solvente: TPGDA (35%)	Acrilato de Uretano Alifático	Média	Boa	Baixa	Baixa	Baixo amarelecimento
Laromer UA 9028	Solvente: <i>Butyl Acetate</i> (30%)	Acrilato de Uretano Alifático	Baixa	Elevada	Baixa	Baixa	Baixo amarelecimento
Laromer UA 9030	Solvente: LR 887 (30%)	Acrilato de Uretano Alifático	Baixa	Elevada	Baixa	Baixa	Baixo amarelecimento, Boa adesão ao substrato
Laromer LR 8987	Solvente: HDDA (30%)	Acrilato de Uretano Alifático	Boa	Média	Média	Boa	Para aplicações no exterior
Laromer UA 9029	Solvente: <i>Butyl Acetate</i> (30%)	Acrilato de Uretano Alifático	Média	Média	Boa	Boa	Versão sem monómero da resina Laromer 8987
Laromer UA 9033	Solvente: LR 887 (30%)	Acrilato de Uretano Alifático	Baixa	Elevada	Boa	Média	Boa adesão
Laromer UA 9089	Sem diluente	Acrilato de Uretano Alifático	Média	Boa	Média	Média	Elevada elasticidade e resistência ao clima
Laromer UA 9047	Solvente: <i>Butyl Acetate</i> (30%)	Acrilato de Uretano Alifático	Boa	Média	Baixa	Elevada	Cura física, melhor performance
Laromer UA 9048	Solvente: DPGSA (25%)	Acrilato de Uretano Alifático	Elevada	Baixa	Boa	Elevada	Elevada resistência ao risco
Laromer UA 9065	Solvente: DPGDA (35%)	Acrilato de Uretano Aromático	Média	Elevada	Elevada	Média	Muito flexível
Laromer UA 9050	Solvente: <i>Butyl Acetate</i> (20%)	Acrilato de Uretano Alifático	Elevada	Baixa	Boa	Elevada	Baixo amarelecimento; excelente resistência ao risco
Laromer UA 9072	Solvente: TBCH (30%)	Acrilato de Uretano Alifático	Baixa	Excelente	Baixa	Média	Extremamente flexível
Laromer UA 9073	Sem diluente	Acrilato de Uretano Aromático	Média	Boa	Média	Média	
Laromer LR 8949	50% Água	Acrilato de Uretano Alifático	Média	Boa	Média	Elevada	Boa resistência ao clima
Laromer LR 9005	60% Água	Acrilato de Uretano Aromático	Elevada	Média	Média	Elevada	Elevada resistência ao risco
Laromer LR 8983	60% Água	Acrilato de Uretano Aromático	Média	Elevada	Média	Média	Excelente cura física
Laromer UA 9059	30% Água	Acrilato de Uretano Alifático	Baixa	Elevada	Boa	Elevada	Excelente adesão em madeira e flexibilidade
Laromer UA 9060	60% Água	Acrilato de Uretano Aromático	Elevada	Média	Média	Elevada	Cura rápida, elevada resistência ao risco

7.2. Resultados do estudo de viscosidade

Tabela 17 - Valores de Viscosidade de cada amostra

Amostra	Mateante adicionado (%)	Viscosidade $\pm 1\%$ (cP)	Amostra	Mateante Adicionado (%)	Viscosidade $\pm 1\%$ (cP)
M0	0	8,85	M13	2	19,28
M1	0,5	9,71	M14	4	25,28
M2	1	10,39	M15	10	189,70
M3	2	12,00	M16	0,5	15,41
M4	4	17,10	M17	1	14,21
M5	10	166,30	M18	2	13,50
M6	0,5	13,61	M19	4	13,99
M7	1	13,91	M20	10	30,38
M8	2	13,73	M21	0,5	19,31
M9	4	17,36	M22	1	19,80
M10	10	94,30	M23	2	20,66
M11	0,5	17,25	M24	4	26,36
M12	1	18,19	M25	10	203,10

7.3. Resultados do estudo de Brilho

Tabela 18 - Valores obtidos na medição do brilho das amostras

Amostra	Mateante adicionado (%)	Brilho $\pm 0,87$ (%)	Desvio Padrão	Amostra	Mateante adicionado (%)	Brilho $\pm 0,87$ (%)	Desvio Padrão
M0	0	88,8	0,6	M13	2	22,2	1,2
M1	0,5	49,3	0,8	M14	4	17,4	2,0
M2	1	30,2	0,4	M15	10	12,1	1,2
M3	2	15,8	1,2	M16	0,5	54	0,6
M4	4	12,9	2,2	M17	1	38,4	1,2
M5	10	10,4	1,6	M18	2	26,2	1,6
M6	0,5	48,6	0,8	M19	4	19,3	2,6
M7	1	32,8	1,8	M20	10	14,3	1,8
M8	2	24,1	1,2	M21	0,5	43,4	0,4
M9	4	18,7	1,6	M22	1	28,7	1,0
M10	10	12,4	0,2	M23	2	18,7	1,6
M11	0,5	52,4	1	M24	4	14,6	2,2
M12	1	34,9	1,6	M25	10	10,7	1,6

7.4. Resultados do estudo aos agentes anti-espuma

Tabela 19 - Valores de altura da espuma medidos após 2 horas

	Amostra	Altura da espuma passado 2h $\pm 0,5$ (mL)
Sem Anti-Espuma	E0	21
MPAD008	E1	30
	E2	1,5
	E3	0
MPAD061	E4	3
	E5	2
	E6	1,5
MPAD069	E7	21
	E8	20
	E9	19

MPAD097	E10	7
	E11	3
	E12	2
MPAD139	E13	16
	E14	13
	E15	20

7.5. Gramagem das amostras com a formulação 1

A gramagem das amostras está representada na tabela 20.

Tabela 20 - Gramagem das amostras

Amostra	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Gramagem (g/m ²)	129	76	73	97	139	82	65	108	149

Para uma aplicação a pincel a gramagem deve ir, por norma até os 80 g/m² mas uma vez que é difícil acertar com a gramagem utilizando um pincel, os valores entre 50 até 70 g/m² são aceitáveis.

7.6. Resultados do teste de abatimento

Resina MPRS024

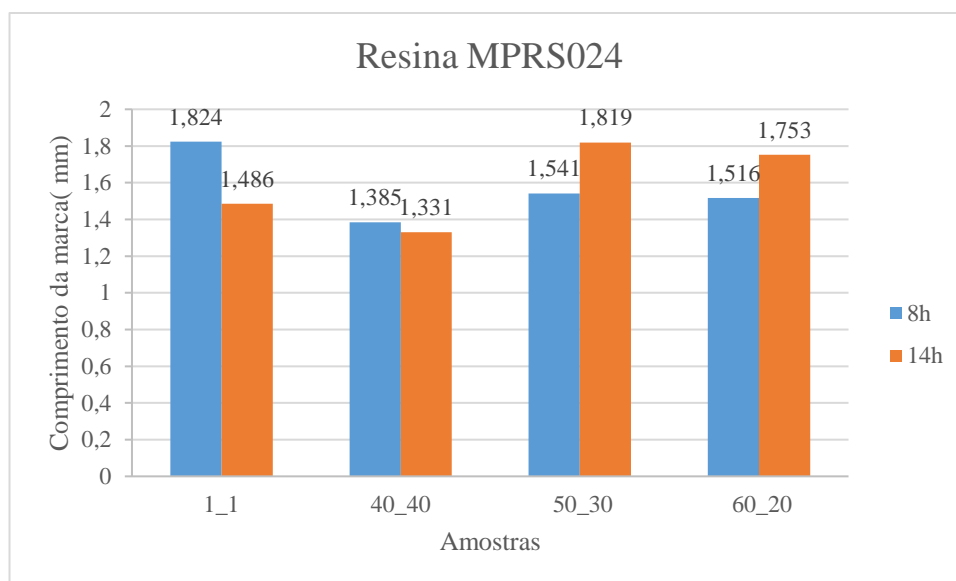


Figura 39 - Comprimento das marcas resultantes do teste de abatimento efetuado às amostras que continham a resina MPRS024

Resina 8983

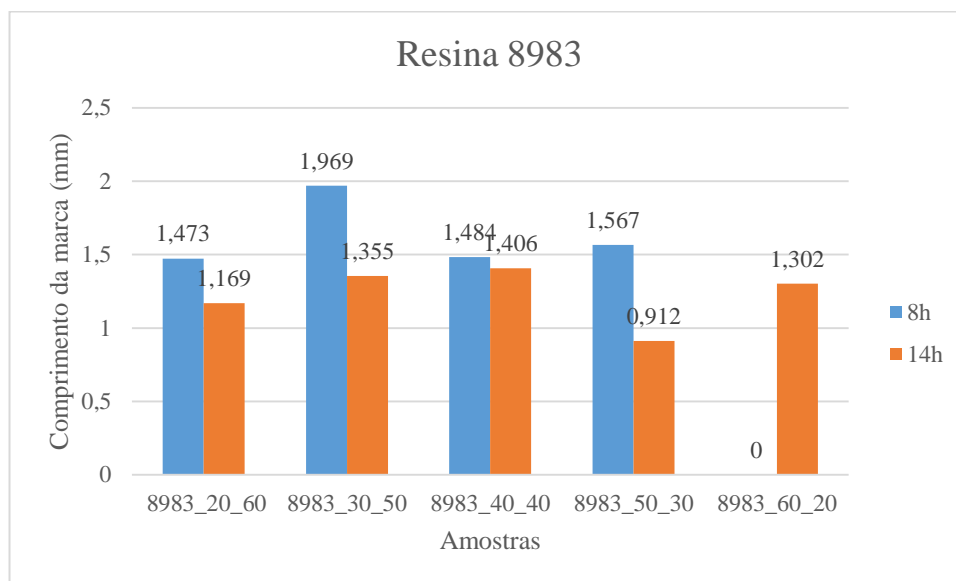


Figura 40 – Comprimento das marcas resultantes do teste de abatimento efetuado às amostras com a resina 8983

Resina 9005

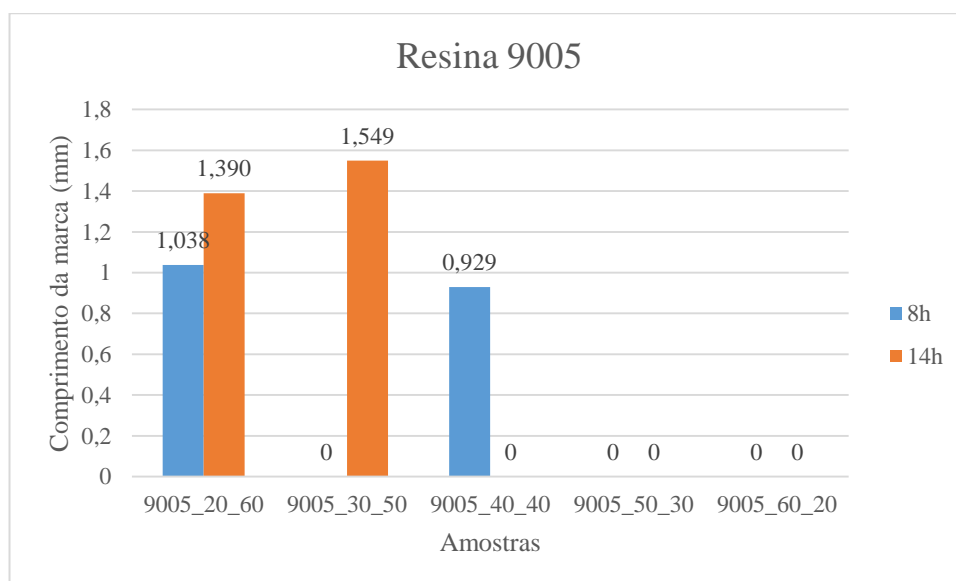
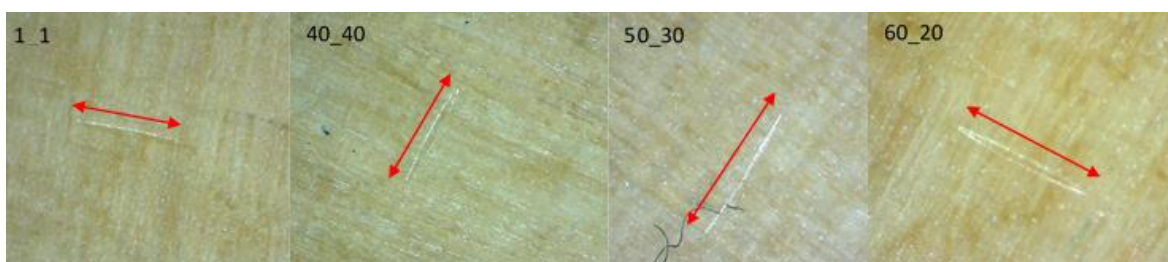
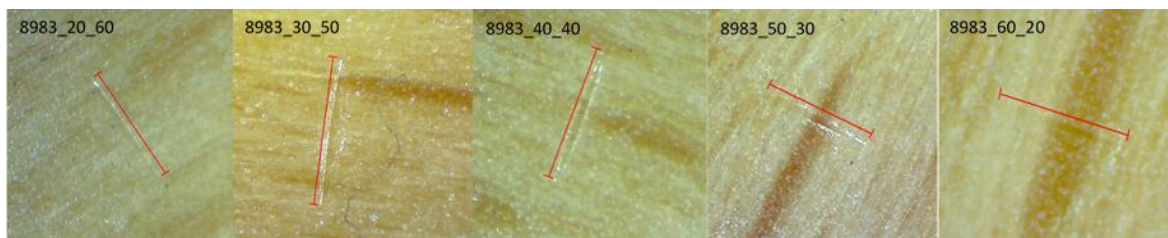


Figura 41 - Comprimento das marcas resultante do teste de abatimento efetuado às amostras com a resina 9005

MPRS024 passado 14h



8983 passado 14h



9005 passado 14h

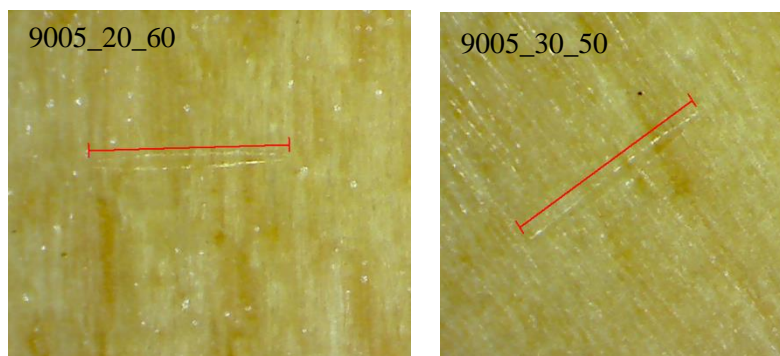


Figura 42 - Marcas observadas após o teste de abatimento de 14 horas

Tabela 21 - Comprimento da marca de penetração depois de efetuado o teste de abatimento

Amostra	Comprimento (mm)	
	8h	14h
1_1	1,824	1,486
40_40	1,385	1,331
50_30	1,541	1,819
60_20	1,516	1,753
8983_20_60	1,473	1,169
8983_30_50	1,969	1,355
8983_40_40	1,484	1,406
8983_50_30	1,567	0,912
8983_60_20	0	1,302
9005_20_60	1,038	1,390
9005_30_50	0	1,549
9005_40_40	0,929	0
9005_50_30	0	0
9005_60_20	0	0